

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 36 • HEFT 2 • SEPTEMBER 1939

## *Über Lichtsummenmessung an Mischphosphoren mit gemischtem Leuchtstoff*

*Von Peter Brauer*

(Mit 5 Abbildungen)

Man kann sich fragen<sup>1)</sup>, was geschieht, wenn man bei Lenardphosphoren zwei oder mehrere Leuchtstoffe in ein gemeinsames Grundmaterial einlagert. Eine derartige Fragestellung ist aus verschiedenen Gründen interessant. Es ist eine schon seit den ersten Arbeiten P. Lenards<sup>2)</sup> bekannte Tatsache, daß mehrere Leuchtstoffe im gleichen Phosphor sich gegenseitig in ihrer Leuchtfähigkeit beeinflussen. Dabei können manchmal sehr geringe Mengen eines Metalles (Leuchtstoffes) sehr große Wirkung hervorbringen<sup>3)</sup>. Von Interesse sind weiterhin die Beobachtungen von Urbain<sup>4)</sup>, nach welchen in CaO eingelagerte Seltene Erden (S.E.) gegenseitige Beeinflussung erkennen lassen, obgleich hierbei doch Leuchtstoffe vorliegen, die chemisch kaum verschieden sind. Urbain beobachtete allerdings bei Kathodenstrahlerregung, und zwar wahrscheinlich Momentanleuchten, dessen Beobachtung keine Aussage über den eigentlichen Phosphoreszenzvorgang gestattet. Um zu einer solchen Aussage zu gelangen, müßte man die Lichtsummen der beiden eingelagerten Bestandteile *getrennt* messen können. Dies ist prinzipiell möglich bei Phosphoren mit linienhafter Emission, also bei S.E.-Phosphoren. Es wurde demnach ein Verfahren<sup>5)</sup> ausgearbeitet, welches auf photographisch-photometrischem Wege tatsächlich gestattet, in z. B. einem CaOPrSm-Phosphor die Lichtsummenanteile des Pr und des Sm getrennt zu messen.

CaO wurde als Grundmaterial einmal deshalb gewählt, weil es Phosphore mit verhältnismäßig gut reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen gestattet und außerdem, weil CaO-S.E.-Phosphore für

1) P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, Handb. d. exp. Phys. Bd. 23, I. S. 497. Leipzig 1928.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. [4] 15. S. 657. 1904.

3) Vgl. z. B. P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, a. a. O. S. 320, 2. Fußnote.

4) G. Urbain, Ann. de Chim. [8] 18. S. 350. 1909.

5) Eine genaue Beschreibung erscheint in der Zeitschr. f. Phys.

derartige Messungen bequeme Temperaturlagen<sup>1)</sup> haben. Die Verwendung zweier S.E. hat den großen Vorteil, daß bei der Bildung der Zentren, Zentrenmoleküle oder Störstellen keine chemische Ver-

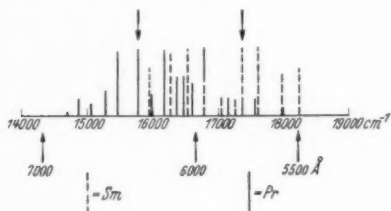
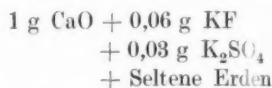


Abb. 1. Spektrum von CaOSm und CaOPr nach R. Tomaschek (Ann. d. Phys. 75. S. 117. 1924) und H. Evert (Ann. d. Phys. [5] 12. S. 121. 1932). Die Pfeile bezeichnen die später zur Messung benutzten Linien

riedenheit der Leuchtstoffe, welche für deren Struktur verantwortlich wäre, vorhanden ist.

Das Präparationsrezept für die Phosphore lautete:



in Salpetersäure auflösen, eindampfen und 20 Minuten bei etwa 900°C glühen. Die verwendeten Ausgangsmaterialien (CaCO<sub>3</sub>, KF, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> außer den S.E. waren Kahlbaumpräparate.

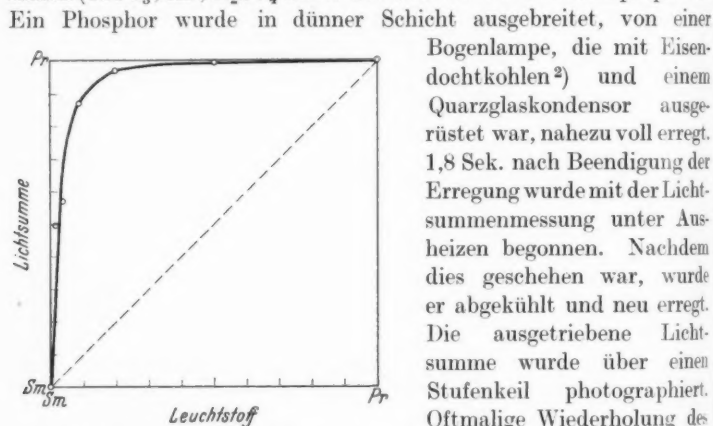


Abb. 2. Lichtsummenverhältnisse bei CaOPrSm-Mischphosphoren

Ein Phosphor wurde in dünner Schicht ausgebreitet, von einer Bogenlampe, die mit Eisenchdochkohlen<sup>2)</sup> und einem Quarzglaskondensor ausgerüstet war, nahezu voll erregt. 1,8 Sek. nach Beendigung der Erregung wurde mit der Lichtsummenmessung unter Ausheizen begonnen. Nachdem dies geschehen war, wurde er abgekühlt und neu erregt. Die ausgetriebene Lichtsumme wurde über einen Stufenkeil photographiert. Oftmalige Wiederholung des Vorganges bis zu mehr als tausendmal war bei schwächeren Phosphoren notwendig.

Das zu erwartende Spektrum eines CaOPrSm Mischphosphors zeigt Abb. 1. Aus dem Intensitätsverhältnis einer Sm-Linie (17360 cm<sup>-1</sup>) und einer Pr-Linie (15780 cm<sup>-1</sup>), welches nach dem Dorgelosen

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. [5] 75. S. 109. 1934.

2) Therapie-Chromo-Kohlen Nr. 4000 der Fa. Conradt, Nürnberg.

Verfahren<sup>1)</sup> ermittelt wurde, konnte auf das Verhältnis geschlossen werden, nach dem sich Sm und Pr in die Gesamtlichtsumme teilen<sup>2)</sup>.

Es zeigt sich nun, daß das Pr das Sm stark stört, d. h., daß ein Sm-Phosphor durch Pr „vergiftet“ wird. Quantitativ sieht die Sache so aus, wie es Abb. 2 zeigt. Von einer Mischungsreihe von SmPr-Phosphoren, bei der die Gesamtmenge der S.E. als Sm + Pr immer 1% des gesamten Phosphorgewichtes betrug, wurden die Lichtsummen gemessen und über dem Mengenverhältnis Sm/Pr das Verhältnis aufgetragen, nach welchem sich Sm und Pr in die Gesamtlichtsumme des Phosphors teilen. Würde das Lichtsummenverhältnis gleich dem Mengenverhältnis der S.E. im Leuchtstoff sein, so müßten die gemessenen Werte auf der gestrichelten Geraden liegen, da die Atomgewichte nur sehr wenig verschieden sind. Wie sie tatsächlich liegen, zeigt die davon stark abweichende Kurve, nach welcher das Pr das Sm „verdrängt“.

Die Frage, die sich sofort erhebt, ist, warum das Sm nur noch schwach bei Anwesenheit von Pr leuchtet. Man könnte annehmen, daß das zur Erregung der Sm-Zentren benötigte Licht durch die Pr-Zentren absorbiert würde, d. h. daß die Sm-Lichtsummen deshalb so klein sind, weil die Sm-Zentren nicht erregt werden. Daß diese Annahme sehr wenig für sich hat, zeigt die Lichtsummenaufnahme eines Phosphorgemisches, welches einfach so hergestellt wurde, daß ein 1%iger CaOSm- und ein 1%iger CaOPr-Phosphor in der Reibschale verrieben wurden. In Abb. 3 sieht man das Resultat: Man erhält sehr starke Beteiligung des Sm in der Lichtsumme, beinahe so, wie es dem Mengenverhältnis entsprechen würde, während der daraus durch Auflösen und Eindampfen und Glühen präparierte Mischphosphor kaum noch Sm in der Lichtsumme erkennen läßt.

Zahlenmäßig ergibt sich beispielsweise

Mengenverhältnis $\frac{\text{Sm}}{\text{Pr}}$ :	$\frac{1}{1}$ ,
Lichtsummenverhältnis der Einzelphosphore (willkürlich gesetzt) $\frac{\text{Sm}}{\text{Pr}}$ :	$\frac{1}{1}$ ,
Lichtsummenverhältnis beim Phosphorgemisch $\frac{\text{Sm}}{\text{Pr}}$ :	$\frac{1}{1,7}$ <sup>3)</sup> ,
Lichtsummenverhältnis beim Mischphosphor $\frac{\text{Sm}}{\text{Pr}}$ :	$\frac{1}{280}$ .

1) H. B. Dorgelo, Phys. Ztschr. 26. S. 756. 1925.

2) Über Einzelheiten des Verfahrens vgl. die in der Ztschr. f. Phys. erscheinende Arbeit.

3) Wegen der Abweichung dieses Wertes vom Lichtsummenverhältnis der Einzelphosphore vgl. Fußnote 3 auf S. 101.

Keineswegs ist es so, daß etwa beim Präparieren des Mischphosphors das Sm vom Pr in der Weise verdrängt würde, daß es etwa gar nicht leuchtfähig angelagert wäre. Das zeigt besonders eindrucksvoll die gleichzeitige Beobachtung des Momentanleuchtens neben den Lichtsummenmessungen bei Phosphorgemischen und Mischphosphoren (Abb. 3). Zur Erregung des Momentanleuchtens werden die Phosphore mit dem gleichen Eisenkohlenbogenlicht erregt, wie es auch zur Dauererregung verwendet wurde, mit dem Unterschied, daß noch ein Filter aus wäßriger Kupfersulfatlösung vorgeschaltet wurde.

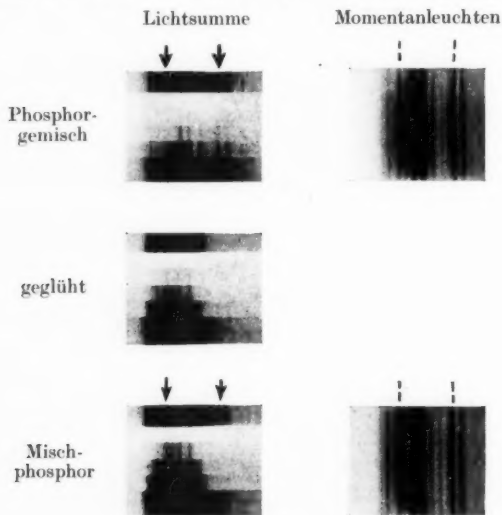


Abb. 3. Phosphorgemisch und Mischphosphor

In Abb. 3 sind in einer Horizontalreihe jeweils die Spektren eines Präparates dargestellt, während in einer senkrechten Spalte die Lichtsummenspektren bzw. die Spektren des Momentanleuchtens zu sehen sind. Die Pfeile bedeuten, wie übrigens auch in Abb. 1, die Linien, welche zur Lichtsummenmessung benutzt wurden. Man sieht hieraus einmal, daß auch in einem Mischphosphor das „verdrängte“ Sm noch leuchtfähig ist, daß es also beim Nachleuchten nur weniger stark angeregt wird. Dies scheint der qualitativen Beobachtung zu entsprechen, nach welcher durch Eisenzusatz das Nachleuchten eines Phosphors mehr geschwächt wird als das Momentanleuchten. Wie schon Lenard<sup>1)</sup> gezeigt hat, ist der Mechanismus des Momentan-

1) Vgl. z. B. P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, a. a. O., S. 94.



leuchtens von dem des Dauerleuchtens grundsätzlich verschieden; das Momentanleuchten stellt sich als *kein* sehr schnell abklingendes Dauerleuchten dar. Der letztgenannte Versuch macht nun aber auch die Annahme Tomascheks<sup>1)</sup>, daß dies in Hinblick auf das Momentanleuchten so zu verstehen ist, daß das Momentanleuchten eine reine Fluoreszenz des eingelagerten Leuchtstoffes darstellt, sehr wahrscheinlich.

Man sieht weiter, daß das Intensitätsverhältnis des Sm- und Pr-Spektrums im Momentanleuchten sich praktisch nicht ändert, wenn man aus dem Phosphorgemisch durch Auflösen und Glühen einen Mischphosphor präpariert, während das Lichtsummenverhältnis, wie man nach Abb. 1 weiß, sich außerordentlich und zwar um den Faktor 165 ändert.

Aus dem Umstand, daß beim Phosphorgemisch keine „Verdrängung“ stattfindet<sup>2)</sup>, folgt, daß die gespeicherte Energie nicht von einem Kriställchen in ein anderes zu wandern in der Lage ist, daß es also, wie schon Riehl<sup>3)</sup> auf anderem Wege gezeigt hat, sich nicht um Energietransport auf optischem Wege handelt. Sicher muß die Energiewanderung im Kristallgitter auf andere Weise geschehen, worauf R. Tomaschek zuerst<sup>4)</sup> hingewiesen und auch Vorstellungsmöglichkeiten angegeben hat.

Die „Verdrängung“ des Sm durch das Pr in den Lichtsummen der Mischphosphore wurde noch in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der S.E. im Phosphor untersucht. Die hierzu präparierten Phosphore enthielten Sm und Pr im Verhältnis 1/1. Aus Abb. 4 kann das Ergebnis der Lichtsummenmessung ersehen werden. Auf der Abszisse sind die Konzentrationen logarithmisch in Normalitäten angegeben, dabei enthält ein normaler Phosphor (*n*-Phosphor)  $2\frac{1}{2} \frac{0}{100}$  S.E. Darüber ist das Lichtsummenverhältnis — mit einem willkürlichen Faktor behaftet — aufgetragen. Bei geringer werdender Konzentration verschiebt sich das Lichtsummenverhältnis in dem Sinne geringerer „Verdrängung“. Man könnte allerdings zunächst auf einen anderen Schluß verfallen. Konzentrierte Phosphore leuchten

1) R. Tomaschek, Sitzber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg **63**, S. 119. 1928.

2) Es ist möglich, daß die geringe Beeinflussung beim Phosphorgemisch daher rührt, daß bei der immerhin hohen Endtemperatur beim Ausheizen von etwa 350° Diffusion der S.E. im Phosphor stattgefunden und sich auf diese Weise teilweise Mischphosphor gebildet hat.

3) N. Riehl, Ztschr. f. angew. Chem. **51**, S. 300. 1938.

4) R. Tomaschek, Über den Phosphoreszenzvorgang. Sitzber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg **63**, S. 121. 1928 und: Über Lenardphosphore, Acta Phys. Polonica 1936, S. 393.

kürzer nach als verdünnte<sup>1)</sup> und es könnte sein, daß die Abhängigkeit der Leuchtdauer von der Konzentration bei CaOSm-Phosphoren wesentlich anders als diejenige der CaOPr-Phosphore wäre, obgleich dies von vornherein wenig wahrscheinlich ist wegen der chemischen Ähnlichkeit von Sm und Pr. Dann könnte es eintreten, daß ja die Lichtsummenmessung erst etwa 2 Sek. nach Beendigung der Erregung beginnt, daß der dem einen Partner, also etwa dem Sm zugehörige Lichtsummenanteil, der in der Zwischenzeit verloren geht, wesentlich größer ist als beim Pr. Auf diese Weise käme gleichfalls eine scheinbare Änderung der „Verdrängung“ mit der Konzentration zustande.

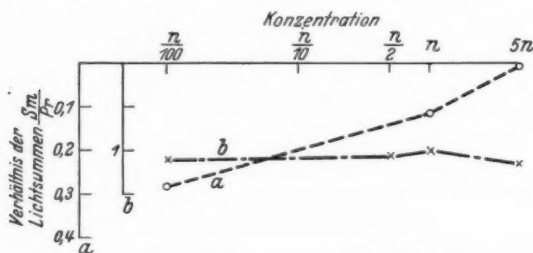


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit.

a Verhältnis der Lichtsummen im Mischphosphor

b Verhältnis der Lichtsummen der einfachen Ausgangsphosphore

Diesen Effekt müßten aber die reinen Phosphore auch zeigen, d. h. die Lichtsummen reiner Sm- und Pr-Phosphore unter gleichen Bedingungen gemessen und ins Verhältnis gesetzt, müßten den gleichen Gang zeigen. Daß sie das *nicht* tun, zeigt ebenfalls die Abb. 4 (strichpunktierte Kurve). Die „Verdrängung“ ist also tatsächlich bei geringen Konzentrationen geringer als bei hohen. Dieser Befund zwingt dazu, den oben ausgesprochenen Schluß, daß die aufgespeicherte Energie sich auf mehrere leuchtfähig eingelagerte Atome verteilen kann, dahingehend zu präzisieren, daß das Bereich, in dem die Energie zu wandern in der Lage ist, nur sehr wenige leuchtfähige S.E.-Atome umfaßt. Würde die Energie sich auf sehr viele „Leuchtstellen“ verteilen können, dann dürfte die „Verdrängung“ in gewissen Grenzen nicht konzentrationsabhängig sein, denn nur wenn die Bereiche wenig Leuchtstellen enthalten, ist das Vorkommen von Bereichen, in denen das Mengenverhältnis Sm/Pr vom Durchschnitt stark abweicht, von einiger Wahrscheinlichkeit. Prinzipiell ist es also möglich, aus dem Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der „Verdrängung“ Schlüsse

1) P. Lenard, F. Schmidt u. R. Tomaschek, a. a. O. S. 150.

auf die Größe der Bereiche zu ziehen. (Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem Zusammenhang das Wort Bereich nur durch die Anzahl der leuchtfähig eingelagerten Fremdatome definiert ist, zwischen welchen beim Austreiben der Lichtsumme die durch „Verdrängung“ charakterisierte Wechselwirkung bestehen.)

Warum gerade das Pr, wenn es mit Sm im gleichen Zentrenmolekül gebunden ist, leichter zum Leuchten angeregt wird, müssen weitere

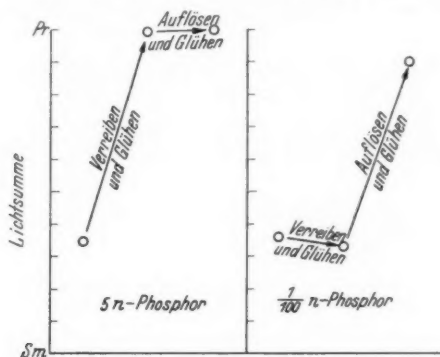


Abb. 5. Präparation und Konzentration

Versuche klären. Man sollte denken, daß erregende Absorption des Pr-Ions langwelliger wäre, als die des Sm-Ions, doch ist es wegen zu geringer Konzentration der S.E.-Ionen bzw. Undurchsichtigkeit des Grundmaterials nicht möglich, dieselben unmittelbar zu bestimmen, wie das etwa von Deutschbein und Tomaschek<sup>1)</sup> an Eu-Nitratlösungen durchgeführt werden konnte.

Die neue Meßmethode gestattet auch, in Verbindung mit dem Verdrängungseffekt Aussagen zu machen, welche die Präparation des Phosphors betreffen. Es besteht z. B. ein großer Unterschied zwischen konzentrierten und verdünnten Phosphoren in bezug auf die Bereitwilligkeit, mit der der Leuchtstoff durch das Kristallpulver wandert, um sich leuchtfähig einzulagern. Wie Abb. 5 zeigt, genügt bei der Konzentration 5 n (1%) kurzes (10 Min. dauerndes) Glühen bei etwa 900° C des Phosphorgemisches, um den endgültigen Phosphor zu bereiten. Nachfolgendes Auflösen und Glühen ändert praktisch nichts mehr. Ganz anders verhalten sich verdünnte Phosphore, bei diesen genügt Glühen des trockenen Pulvers keineswegs, sondern man muß die Mischung auflösen und glühen.

1) O. Deutschbein u. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 311. 1937.

### Zusammenfassung

An CaO-PrSm-Mischphosphoren werden nach einer neuen Methode Lichtsummen derart gemessen, daß die Lichtsummenanteile der einzelnen Leuchtstoffe einzeln bestimmt werden.

Man beobachtet starke Zurückdrängung des Sm durch das Pr. Dieser Effekt wird bei einer Anzahl Mischungsverhältnissen Sm/Pr gemessen.

Beobachtungen am Momentanleuchten lehren, daß das verdrängte Sm leuchtfähig bleibt.

Der Verdrängungseffekt erweist sich als abhängig von der Gesamtkonzentration. Es wird darauf hingewiesen, daß aus dieser Abhängigkeit auf die Größe der Zahl der beim Austreiben der Lichtsumme untereinander in Wechselbeziehung stehenden Leuchtstellen geschlossen werden kann.

Die Möglichkeit, die Methode auch auf andere Fragen der Phosphoreszenz anzuwenden, wird an einem Beispiel (Präparation) vorgeführt.

Herrn Professor Tomaschek möchte ich besonders dafür danken, daß er mich mit dem Problemkreis in Berührung gebracht hat.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.  
Juni 1939.

(Eingegangen 4. August 1939)

**Einfluß einer Umkehrung des Magnetfeldes  
auf die galvanomagnetischen  
und thermomagnetischen Effekte<sup>1)</sup>**

**Von J. Meixner**

Die Widerstandsänderung im Magnetfeld  $H$  ist für schwaches Magnetfeld in isotropem Material proportional zu  $H^2$ . In starken Magnetfeldern ist der Widerstand im Magnetfeld durch

$$(1) \quad \varrho(H) = \varrho(0)[1 + \beta H^2 + \delta H^4 + \dots] = \varrho(-H)$$

darzustellen. Dieses Ergebnis läßt sich einfach aus Symmetriebetrachtungen gewinnen. Die Koeffizienten  $\beta, \delta, \dots$  hängen noch in einfacher Weise vom Winkel zwischen elektrischer Stromstärke und Magnetfeld ab.

In anisotropen Einkristallen (auch in den kubischen Kristallstrukturen) läßt sich jedoch die Beziehung (1) nicht mehr herleiten. Man muß den Ansatz (1) erweitern zu

$$(2) \quad \varrho(H) = \varrho(0)[1 + \alpha H + \beta H^2 + \gamma H^3 + \delta H^4 + \varepsilon H^5 \dots].$$

Die Koeffizienten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$  hängen jetzt von den Orientierungen der Stromstärke und des Magnetfeldes zu den Kristallachsen ab. In den kubischen Strukturen ist allgemein  $\alpha = 0$ , jedoch im allgemeinen  $\gamma \neq 0, \varepsilon \neq 0$  usw. In den hexagonalen Strukturen ist im allgemeinen schon  $\alpha \neq 0$ .

Die Zusatzglieder in (2) gegenüber (1) bedeuten, daß der elektrische Widerstand bei Umkehrung der Richtung des Magnetfeldes sich ändern kann. Wir bezeichnen diese Erscheinung als Umkehr-effekt. In isotropem Material gibt es keinen Umkehr-effekt. Im anisotropen nicht-kubischen Einkristall in einer Orientierung mit  $\alpha \neq 0$  tritt also nach (2) in sehr schwachem Magnetfeld bei geeigneter Richtung des Magnetfeldes eine Widerstandszunahme, bei Um-drehung des Magnetfeldes eine Widerstandsverminderung ein.

Um allgemein die Abhängigkeit des Umkehr-effekts von den Symmetrieverhältnissen der Kristallstruktur zu untersuchen, gehen wir davon aus, daß sich die elektrische Feldstärke allgemein,

1) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim am 8. Juli 1939.

d. h. auch im Magnetfeld, als lineare Vektorfunktion der Stromstärke ausdrücken läßt

$$(3) \quad E_i = \sum_{k=1}^3 r_{ik} J_k; \quad i = 1, 2, 3.$$

Die neun Größen  $r_{ik}$  werden als Widerstandstensor bezeichnet; sie hängen von den Komponenten  $H_1, H_2, H_3$  des Magnetfeldes ab. Im anisotropen nicht-kubischen Einkristall ist die elektrische Feldstärke auch ohne Magnetfeld im allgemeinen nicht parallel zur Stromstärke; daher kann eine transversale Potentialdifferenz auftreten (natürlicher Halleffekt); ist z. B.  $J_2 = J_3 = 0$ , so ist  $E_1 = R_{11} J_1$  die elektrische Feldstärke in Richtung des Leiters ( $x_1$ -Richtung),  $E_2 = R_{21} J_1$ ,  $E_3 = R_{31} J_1$  gibt die transversale elektrische Feldstärke; dabei ist gesetzt:  $R_{ik} = r_{ik}(0, 0, 0)$ . In isotropem Material ist ohne Magnetfeld für  $J_2 = J_3 = 0$  auch  $E_2 = E_3 = 0$ , denn der Widerstandstensor hat in isotropem Material und in kubischen Einkristallen ohne Magnetfeld einander gleiche Diagonalglieder und verschwindende Nichtdiagonalglieder. In isotropem Material haben die  $r_{ik}$  für  $i \neq k$  eine einfache Bedeutung; ist z. B.  $H_1 = H_3 = 0$ ,  $J_2 = J_3 = 0$ , so ist  $E_3 = r_{31}(H_2) J_1$  die elektrische Feldstärke des magnetischen Halleffekts und  $A_H = \frac{r_{31}}{H_2}$  die Hallkonstante. Für schwaches Magnetfeld ist  $r_{31}/H_2$  wirklich eine Konstante, d. h. praktisch vom Magnetfeld unabhängig.

Die  $r_{ik}(H_1, H_2, H_3)$  entwickeln wir in eine Reihe nach Potenzen und Produkten der  $H_1, H_2, H_3$ . Dann entsteht aus (3)

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} E_i &= \sum_k R_{ik} J_k + \sum_k \sum_l R_{ikl} J_k H_l \\ &+ \sum_k \sum_l \sum_m R_{iklm} J_k H_l H_m \\ &+ \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n R_{iklmn} J_k H_l H_m H_n + \dots \end{aligned} \right.$$

Die einzelnen Summen gehen hier und im folgenden von 1—3. Die Symmetrieverhältnisse der  $R_{ik}$  sind lange bekannt, die der  $R_{ikl}$ , die den magnetischen Halleffekt bei nicht zu starken Feldern geben, und die der  $R_{iklm}$ , die die quadratische Widerstandsänderung geben, sind für die verschiedenen Kristallstrukturen von Kohler<sup>1)</sup> untersucht worden. Kohler<sup>2)</sup> hat ferner für spezielle Kristall-

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 878, 891. 1934.

2) M. Kohler, Ztschr. f. Phys. 95. S. 365. 1935.

strukturen, die Glieder vierter und sechster Ordnung, in den  $H_i$  in (4) untersucht.

Wir beweisen zunächst die folgenden beiden Sätze:

I. Bei fester Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen und festem Betrag des Magnetfeldes erfüllen die Richtungen des elektrischen Stromes, für die es keinen Umkehreffekt des elektrischen Widerstandes gibt, im allgemeinen einen Kegel zweiter Ordnung. In isotropem Material gibt es dagegen nie einen Umkehreffekt.

II. Ist das Magnetfeld senkrecht zu einer  $A^{(2)}$  und ist die elektrische Stromstärke senkrecht oder parallel zur selben Drehachse, so gibt es keinen Umkehreffekt des elektrischen Widerstandes (mit  $A^{(n)}$  bezeichnen wir eine  $n$ -zählige Drehachse).

Zum Beweise des ersten Satzes erinnern wir daran, daß der Widerstand in einer Richtung  $n_1, n_2, n_3$  mit  $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$  experimentell bestimmt wird als Verhältnis der Komponente der elektrischen Feldstärke in Richtung von  $n_1, n_2, n_3$  zur Stromdichte, die parallel zu  $n_1, n_2, n_3$  ist. Also ist nach (3)

$$(5) \quad \varrho(n_1, n_2, n_3; H_1, H_2, H_3) = \frac{\sum_i E_i n_i}{(\sum_i J_i^2)^{1/2}} = \sum_i \sum_k n_i n_k r_{ik}.$$

Damit kein Umkehreffekt eintritt, muß die Bedingung

$$\sum_i \sum_k n_i n_k r_{ik}(H_1, H_2, H_3) = \sum_i \sum_k n_i n_k r_{ik}(-H_1, -H_2, -H_3)$$

erfüllt sein. Das ist die Gleichung eines Kegels zweiter Ordnung (ob reell oder imaginär bleibe unentschieden), der in ein Ebenenpaar oder in eine Doppelebene ausarten kann. Nur in dem Falle, daß bei festen  $H_1, H_2, H_3$  für alle  $i, k$

$$(6) \quad \begin{cases} r_{ik}(H_1, H_2, H_3) + r_{ki}(H_1, H_2, H_3) \\ = r_{ik}(-H_1, -H_2, -H_3) + r_{ki}(-H_1, -H_2, -H_3) \end{cases}$$

erfüllt ist, gibt es für keine Richtung des elektrischen Stromes einen Umkehreffekt des Widerstandes. In isotropem Material ist (6) identisch erfüllt, denn dort nimmt (4) die spezielle Form an

$$(7) \quad \begin{cases} \vec{E} = R \cdot \vec{J} \cdot (1 + aH^2 + bH^4 + \dots) \\ + A_H \cdot [\vec{J} \vec{H}] \cdot (1 + a'H^2 + b'H^4 + \dots). \end{cases}$$

Daß in isotropem Material kein Umkehreffekt auftreten kann, folgt auch unmittelbar aus dem noch zu beweisenden Satz II. Man betrachte eine Richtung, die zu  $\vec{J}$  und zu  $\vec{H}$  senkrecht ist. Sie ist

in isotropem Material wie auch jede beliebige andere Richtung, eine zwei- (sogar eine  $\infty$ -)zählige Drehachse, also ist Satz II anwendbar.

Zum Beweis von Satz II nehmen wir an, der elektrische Strom fließe in der  $x_1$ -Richtung (das bedeutet keine Einschränkung, da die Lage des Koordinatensystems zu den Kristallachsen bisher nicht spezialisiert wurde). Der Widerstand für diese Richtung ist nach (5)  $\varrho(1, 0, 0; H_1, H_2, H_3) = r_{11}(H_1, H_2, H_3)$ . Damit kein Umkehreffekt eintritt, muß sein

$$(8) \quad r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(-H_1, -H_2, -H_3).$$

Ist etwa die  $x_1$ -Achse eine  $A^{(2)}$ , so gilt

$$r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(H_1, -H_2, -H_3).$$

(8) ist also in diesem Falle sicher erfüllt, wenn  $H_1 = 0$ , wenn also  $H$  senkrecht zu dieser zweizähligen Drehachse ist. Da wir diese Achse parallel zu  $J$  angenommen haben, ist somit ein Teil des Satzes II bewiesen. Ist die  $x_2$ -Achse eine  $A^{(2)}$ , so gilt

$$r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(-H_1, H_2, -H_3);$$

also ist (8) erfüllt, wenn  $H_2 = 0$ , d. h. wenn  $\vec{H}$  senkrecht zu dieser  $A^{(2)}$  ist; sie ist aber so angenommen, daß auch  $\vec{J}$  senkrecht zu ihr ist. Damit ist Satz II vollständig bewiesen.

Unter Berücksichtigung von Satz I folgt jetzt: Ist  $H$  senkrecht zu einer  $A^{(2)}$ , so erfüllen die Stromrichtungen  $J$ , für die kein Umkehreffekt des Widerstands existiert, ein reelles Ebenenpaar. Die eine Ebene ist senkrecht zur  $A^{(2)}$ , von der anderen Ebene kann man nur sagen, daß sie die  $A^{(2)}$  enthält. Sie ist nur dann allgemein, d. h. unabhängig vom betreffenden Metall festgelegt, wenn  $H$  zu zwei verschiedenen  $A^{(2)}$  senkrecht ist.

Genauere Aussagen über die Orientierungen des elektrischen Stromes und des Magnetfeldes, für die es keinen Umkehreffekt gibt, kann man nur unter speziellen Voraussetzungen machen. Wir betrachten zunächst hexagonale Kristallstrukturen mit  $A_{x_1}^{(2)}$ ,  $A_{x_2}^{(2)}$ ,  $A_{x_3}^{(6)}$  ( $A_{x_i}^{(n)}$  bedeutet eine  $A^{(n)}$  in Richtung der  $x_i$ -Achse). Berücksichtigen wir in (4) nur die linearen Glieder in den  $H_i$  und die von den  $H_i$  unabhängigen Glieder, so reduziert sich (4) nach Kohler<sup>1)</sup> zu

$$(9) \quad \begin{cases} E_1 = R_I J_1 + S_1 H_3 J_2 - S_2 H_2 J_3, \\ E_2 = R_I J_2 + S_2 H_1 J_3 - S_1 H_3 J_1, \\ E_3 = R_{II} J_3 + S_3 (H_2 J_1 - H_1 J_2). \end{cases}$$

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 878. 1934.



$R_I$  und  $R_{II}$  sind die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands senkrecht und parallel zur hexagonalen Achse ohne Magnetfeld,  $S_1, S_2, S_3$  sind die drei Hallkonstanten, die bei dieser Kristallstruktur auftreten. Der spezifische Widerstand in der Richtung mit den Richtungskosinus  $n_i$  ist also

$$(10) \quad \varrho = R_I(n_1^2 + n_2^2) + R_{II}n_3^2 + (S_3 - S_2)n_3(H_2n_1 - H_1n_2).$$

Es kann also eine lineare Widerstandsänderung bei dieser Kristallstruktur geben, wenn  $S_2 \neq S_3$ . Sie verschwindet (d. h. es gibt für schwache Magnetfelder keinen Umkehreffekt), wenn  $n_3 = 0$  oder wenn  $H_2n_1 - H_1n_2 = 0$  (reelles Ebenenpaar). Würden wir noch die Glieder dritter Ordnung in den  $H_i$  berücksichtigen, so würde zu  $\varrho$  in (10) neben quadratischen Gliedern noch ein Zusatz

$$(11) \quad [T_1H_3(H_1n_1 + H_2n_2) + T_2(H_1^2 + H_2^2)n_3 + T_3H_3^2n_3](H_2n_1 - H_1n_2)$$

kommen.  $T_1, T_2, T_3$  sind drei neue Materialkonstanten. Auch in dieser Näherung gibt es allgemein für die Richtungen ohne Umkehreffekt ein Ebenenpaar; jedoch nicht mehr bei Berücksichtigung der Glieder fünfter Ordnung.

Die allgemeinen Orientierungen von Magnetfeld und Stromstärke gegen die Kristallachsen ohne Umkehreffekt, die nur von der Kristallstruktur und nicht vom speziellen Metall abhängen, sind bei höheren Symmetrien durch die in Satz II enthaltenen Fälle nicht immer erschöpft. Bei unserem hexagonalen Kristall gibt es noch eine weitere Möglichkeit; liegt nämlich das Magnetfeld in Richtung der hexagonalen Achse, so gibt es für keine Richtung des elektrischen Stromes einen Umkehreffekt.

In den kubischen Strukturen mit  $A_{x_1}^{(4)}, A_{x_2}^{(4)}, A_{x_3}^{(4)}$  gelten bis zu den linearen Gliedern in den  $H_i$  ebenfalls die Gl. (9), aber mit  $S_1 = S_2 = S_3$  und mit  $R_I = R_{II}$ . Die linearen Glieder liefern also nach (10) keinen Umkehreffekt. Die Glieder dritter Ordnung in den  $H_i$  liefern nur dann keinen Umkehreffekt, wenn

$$H_3(H_1^2 - H_2^2)n_1n_2 + H_1(H_2^2 - H_3^2)n_2n_3 + H_2(H_3^2 - H_1^2)n_3n_1 = 0.$$

Bei den kubischen Kristallstrukturen gibt es über die in Satz II enthaltenen Fälle hinaus nur noch die folgenden allgemeinen (also vom speziellen Metall unabhängigen) Orientierungen, für die kein Umkehreffekt existiert, nämlich, wenn das Magnetfeld parallel zu einer Kante oder zu einer Raumdiagonale des Elementarwürfels ist; in beiden Fällen ist die Stromrichtung beliebig, ist also (6) erfüllt. Auf den Beweis gehen wir hier nicht ein.

Auch beim Halleffekt kann man sich die Frage überlegen, ob ein derartiger Umkehreffekt bei gegebenen Kristallsymmetrien möglich

in isotropem Material wie auch jede beliebige andere Richtung, eine zwei- (sogar eine  $\infty$ -)zählige Drehachse, also ist Satz I anwendbar.

Zum Beweis von Satz II nehmen wir an, der elektrische Strom fließe in der  $x_1$ -Richtung (das bedeutet keine Einschränkung, da die Lage des Koordinatensystems zu den Kristallachsen bisher nicht spezialisiert wurde). Der Widerstand für diese Richtung ist nach (5)  $\varrho(1, 0, 0; H_1, H_2, H_3) = r_{11}(H_1, H_2, H_3)$ . Damit kein Umkehreffekt eintritt, muß sein

$$(8) \quad r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(-H_1, -H_2, -H_3).$$

Ist etwa die  $x_1$ -Achse eine  $A^{(2)}$ , so gilt

$$r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(H_1, -H_2, -H_3).$$

(8) ist also in diesem Falle sicher erfüllt, wenn  $H_1 = 0$ , wenn also  $H$  senkrecht zu dieser zweizähligen Drehachse ist. Da wir diese Achse parallel zu  $J$  angenommen haben, ist somit ein Teil des Satzes II bewiesen. Ist die  $x_2$ -Achse eine  $A^{(2)}$ , so gilt

$$r_{11}(H_1, H_2, H_3) = r_{11}(-H_1, H_2, -H_3);$$

also ist (8) erfüllt, wenn  $H_2 = 0$ , d. h. wenn  $\vec{H}$  senkrecht zu dieser  $A^{(2)}$  ist; sie ist aber so angenommen, daß auch  $\vec{J}$  senkrecht zu ihr ist. Damit ist Satz II vollständig bewiesen.

Unter Berücksichtigung von Satz I folgt jetzt: Ist  $H$  senkrecht zu einer  $A^{(2)}$ , so erfüllen die Stromrichtungen  $J$ , für die kein Umkehreffekt des Widerstands existiert, ein reelles Ebenenpaar. Die eine Ebene ist senkrecht zur  $A^{(2)}$ , von der anderen Ebene kann man nur sagen, daß sie die  $A^{(2)}$  enthält. Sie ist nur dann allgemein, d. h. unabhängig vom betreffenden Metall festgelegt, wenn  $H$  zu zwei verschiedenen  $A^{(2)}$  senkrecht ist.

Genauere Aussagen über die Orientierungen des elektrischen Stromes und des Magnetfeldes, für die es keinen Umkehreffekt gibt, kann man nur unter speziellen Voraussetzungen machen. Wir betrachten zunächst hexagonale Kristallstrukturen mit  $A_{x_1}^{(2)}$ ,  $A_{x_2}^{(2)}$ ,  $A_{x_3}^{(6)}$  ( $A_{x_i}^{(n)}$  bedeutet eine  $A^{(n)}$  in Richtung der  $x_i$ -Achse). Berücksichtigen wir in (4) nur die linearen Glieder in den  $H_i$  und die von den  $H_i$  unabhängigen Glieder, so reduziert sich (4) nach Kohler<sup>1)</sup> zu

$$(9) \quad \begin{cases} E_1 = R_I J_1 + S_1 H_3 J_2 - S_2 H_2 J_3, \\ E_2 = R_I J_2 + S_2 H_1 J_3 - S_1 H_3 J_1, \\ E_3 = R_{II} J_3 + S_3 (H_2 J_1 - H_1 J_2). \end{cases}$$

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 878. 1934.

$R_I$  und  $R_{II}$  sind die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands senkrecht und parallel zur hexagonalen Achse ohne Magnetfeld.  $S_1, S_2, S_3$  sind die drei Hallkonstanten, die bei dieser Kristallstruktur auftreten. Der spezifische Widerstand in der Richtung mit den Richtungskosinus  $n_i$  ist also

$$(10) \quad \varrho = R_I(n_1^2 + n_2^2) + R_{II}n_3^2 + (S_3 - S_2)n_3(H_2n_1 - H_1n_2).$$

Es kann also eine lineare Widerstandsänderung bei dieser Kristallstruktur geben, wenn  $S_2 \neq S_3$ . Sie verschwindet (d. h. es gibt für schwache Magnetfelder keinen Umkehreffekt), wenn  $n_3 = 0$  oder wenn  $H_2n_1 - H_1n_2 = 0$  (reelles Ebenenpaar). Würden wir noch die Glieder dritter Ordnung in den  $H_i$  berücksichtigen, so würde zu  $\varrho$  in (10) neben quadratischen Gliedern noch ein Zusatz

$$(11) \quad [T_1H_3(H_1n_1 + H_2n_2) + T_2(H_1^2 + H_2^2)n_3 + T_3H_3^2n_3](H_2n_1 - H_1n_2)$$

kommen.  $T_1, T_2, T_3$  sind drei neue Materialkonstanten. Auch in dieser Näherung gibt es allgemein für die Richtungen ohne Umkehreffekt ein Ebenenpaar; jedoch nicht mehr bei Berücksichtigung der Glieder fünfter Ordnung.

Die allgemeinen Orientierungen von Magnetfeld und Stromstärke gegen die Kristallachsen ohne Umkehreffekt, die nur von der Kristallstruktur und nicht vom speziellen Metall abhängen, sind bei höheren Symmetrien durch die in Satz II enthaltenen Fälle nicht immer erschöpft. Bei unserem hexagonalen Kristall gibt es noch eine weitere Möglichkeit; liegt nämlich das Magnetfeld in Richtung der hexagonalen Achse, so gibt es für keine Richtung des elektrischen Stromes einen Umkehreffekt.

In den kubischen Strukturen mit  $A_{x_1}^{(4)}, A_{x_2}^{(4)}, A_{x_3}^{(4)}$  gelten bis zu den linearen Gliedern in den  $H_i$  ebenfalls die Gl. (9), aber mit  $S_1 = S_2 = S_3$  und mit  $R_I = R_{II}$ . Die linearen Glieder liefern also nach (10) keinen Umkehreffekt. Die Glieder dritter Ordnung in den  $H_i$  liefern nur dann keinen Umkehreffekt, wenn

$$H_3(H_1^2 - H_2^2)n_1n_2 + H_1(H_2^2 - H_3^2)n_2n_3 + H_2(H_3^2 - H_1^2)n_3n_1 = 0.$$

Bei den kubischen Kristallstrukturen gibt es über die in Satz II enthaltenen Fälle hinaus nur noch die folgenden allgemeinen (also vom speziellen Metall unabhängigen) Orientierungen, für die kein Umkehreffekt existiert, nämlich, wenn das Magnetfeld parallel zu einer Kante oder zu einer Raumdiagonale des Elementarwürfels ist; in beiden Fällen ist die Stromrichtung beliebig, ist also (6) erfüllt. Auf den Beweis gehen wir hier nicht ein.

Auch beim Halleffekt kann man sich die Frage überlegen, ob ein derartiger Umkehreffekt bei gegebenen Kristallsymmetrien möglich

ist. Die Verhältnisse liegen hier weniger einfach als beim Longitudinaleffekt der Widerstandsänderung im Magnetfeld. Wir erwähnen nur, daß ein solcher Umkehreffekt im allgemeinen existiert und daß man auch ein Analogon zu Satz II aufstellen kann.

Unsere obigen Überlegungen bleiben in vollem Ausmaß gültig, wenn wir die thermomagnetischen Effekte betrachten. Wir führen als Beispiele an:

1. Wärmeleitung im Magnetfeld. An Stelle von  $E_i$  bzw.  $J_i$  in (3) treten die Komponenten  $w_i$  des Wärmestroms bzw.  $-\partial T/\partial x_i$  des Temperaturgefälles.  $r_{ik}(H_1, H_2, H_3)$  ist durch den Wärmeleitungstensor  $\kappa_{ik}(H_1, H_2, H_3)$  zu ersetzen.

2. Thermokraft von magnetisiertem gegen unmagnetisiertes Material. Die  $E_i$  sind dann die Komponenten der im Temperaturgefälle auftretenden thermoelektrischen Feldstärke, der Temperaturgradient tritt an die Stelle des elektrischen Stroms und  $r_{ik}(H_1, H_2, H_3)$  ist durch den Tensor der absoluten thermoelektrischen Kraft des betreffenden Materials im Magnetfeld  $\epsilon_{ik}(H_1, H_2, H_3)$  zu ersetzen. Die Definition der longitudinalen absoluten thermoelektrischen Kraft ist nicht eindeutig; man kann darunter die Komponente von  $\vec{E}$  in Richtung des Wärmestroms oder in Richtung des Temperaturgradienten, beide Male beim Temperaturgefälle 1 grad/cm verstehen. Sie ist jedoch in beiden Fällen durch einen Ausdruck der Form

$$\sum_i \sum_k \epsilon'_{ik}(H_1, H_2, H_3) n_i n_k$$

gegeben, wo die  $n_i$  im einen Fall die Richtungscosinus des Wärmestroms, im anderen Fall die des Temperaturgradienten gegen die Koordinatenachsen bedeuten.

Experimentell ist bis heute noch kein Umkehreffekt des elektrischen Widerstands im Magnetfeld beobachtet worden. Das liegt wohl an den folgenden Gründen.

1. Bei Zimmertemperatur sind die Widerstandsänderungen durchweg klein und gewöhnlich an polykristallinem Material gemessen.

2. Messungen an Einkristallen sind vorzugsweise in tiefen Temperaturen gemacht, wo die Widerstandsänderungen groß sind. Es sind aber häufig Orientierungen gewählt, bei denen sowieso kein Umkehreffekt eintritt.

3. Bei der Bestimmung der Widerstandsänderung wird gewöhnlich Magnetfeld und Strom kommutiert und über alle Meßwerte gemittelt, um Störungen durch thermoelektrische Kräfte, Halleffekt, Gitterfehler und Unsymmetrien in der Apparatur weitgehend auszuschalten.

Eine Abschätzung des Umkehreffektes des elektrischen Widerstands in schwachen Magnetfeldern führen wir für einen Wismut-Einkristall durch. Die Konstanten  $R_{ikl}$  und  $R_{iklm}$  sind von Kohler<sup>1)</sup> nach Messungen des Halleffekts von Verleger<sup>2)</sup> und nach Messungen der Widerstandsänderung von Stierstadt<sup>3)</sup> berechnet worden. Wir legen die kristallographische Hauptachse in die  $x_3$ -Richtung, die binäre Achse in die  $x_1$ -Richtung. Ferner nehmen wir  $J_1 = 0$ ,  $J_2 = J_3$  und  $H_2 = H_3 = 0$  an, um einen möglichst großen Umkehreffekt in den linearen Gliedern in den  $H_i$  zu bekommen. Mit den Zahlenwerten von Kohler wird dann

$$\varrho = 1,13 R_I + 9 \cdot H + 12 \cdot 10^{-6} H^2 R_I$$

in elektromagnetischen CGS-Einheiten. Wir haben dabei  $R_{3211} = 0$  gesetzt, weil hierfür kein experimenteller Wert vorliegt, und weil unsere Größenordnungsbetrachtung dadurch nicht beeinflußt wird. Nun ist  $R_I = 1,1 \cdot 10^5$  el. m. CGS-Einheiten, also

$$\varrho = R_I [1,13 + 0,8 \cdot 10^{-4} \cdot H + 1,2 \cdot 10^{-6} H^2].$$

Unterhalb von etwa 7000 Gauss müßte also die lineare Widerstandsänderung die quadratische überwiegen. Stierstadt hat in seinen Untersuchungen das Auftreten eines solchen Umkehreffekts vermieden, indem er über die Widerstandsänderungen bei entgegengesetzten Feldrichtungen mittelte; er hätte aber auch keinen Umkehreffekt in erster Ordnung finden können, weil bei seinen Orientierungen die lineare Widerstandsänderung immer verschwindet; in einigen seiner Orientierungen verschwindet zwar die Widerstandsänderung dritter Ordnung nicht, aber sie wird gegenüber der quadratischen Widerstandsänderung kaum ins Gewicht fallen.

Wir erwähnen noch eine Untersuchung von Foroud<sup>4)</sup>, der die Widerstandsänderung von Mo-Einkristallen (kubisch-raumzentriert) im Magnetfeld bei tiefen Temperaturen untersuchte; die Stromrichtung war parallel zu einer Raumdiagonale des Elementarwürfels, das Magnetfeld transversal. Es ergab sich kein Umkehreffekt, obwohl ein solcher nach unseren Überlegungen für diese Orientierung nicht ausgeschlossen wäre. Immerhin ist die gewählte Orientierung von ziemlich hoher Symmetrie; es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß

1) M. Kohler, a. a. O., S. 106, Anm. 1 und 2.

2) H. Verleger, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 760. 1932.

3) O. Stierstadt, Ztschr. f. Phys. **80**. S. 636. 1933; **85**. S. 310, 697. 1933; **87**. S. 687. 1934; **93**. S. 676. 1935; **95**. S. 355. 1935.

4) A. Foroud, Studien über den elektrischen Leitungsmechanismus der Metalle, Diss. Universität Berlin, Würzburg-Aumühle 1939.

der Umkehreffekt in hohen Feldern (solche lagen hier vor) nicht so stark anwächst, wie der gerade Anteil der Widerstandsänderung. Dafür sprechen auch die Messungen der Hallkonstanten der Metalle bei tiefen Temperaturen, die bis zu sehr hohen Magnetfeldstärken nicht stark vom Magnetfeld abhängen im Gegensatz zur Widerstandsänderung.

Deutliche Umkehreffekte sind bei der Messung der Thermokraft von magnetisiertem gegen unmagnetisiertes Wismut bzw. Beryllium von Grüneisen und Gielessen<sup>1)</sup> bzw. von Grüneisen und Erfling<sup>2)</sup> beobachtet worden. Die Erfahrungen stehen mit unseren Ergebnissen in bestem Einklang.

1) E. Grüneisen u. J. Gielessen, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 243. 1936.

2) E. Grüneisen u. H. D. Erfling; nach mündlicher Mitteilung. Den Ergebnissen dieser Messungen entspringt auch die Anregung zur vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Grüneisen möchte ich hierfür meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Gießen, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 5. August 1939)

## ***Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel<sup>1)</sup>***

**Von W. Kossel und G. Möllenstedt**

(Mit 26 Abbildungen)

Inhalt: 1. Bisherige Beobachtungsweisen. — 2. Absicht der neuen Versuche. — 3. Versuchsanordnung. — 4. Grundzüge der Bilder. — 5. Herkunft der Interferenzstreifen. — 6. Ausgewählte Beobachtungen. — 7. Dispersion. — 8. Zur Statistik.

An den früher hier beschriebenen Röntgeninterferenzen, die aus im Kristallgitter selbst gelegenen Quellen hervorgehen<sup>2)</sup>, zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß die den einzelnen Netzebenen zugeordneten Reflexionsrichtungen mitunter die Grenze zwischen verschieden stark beleuchteten Bereichen des Untergrundes bildeten. Diese Untergrundstufen, die sich, falls die Interferenzlinie eine Helldunkelstruktur zeigt, dem Sinn nach an diese anschließen, sind, so geringfügig sich die Erscheinung zunächst ausnimmt, bemerkenswert, weil es ganz ungewohnt ist, durch eine Interferenzbedingung, die eine Richtung besonderer Unterstützung oder Schwächung anzeigt, die Grenze zwischen zwei Gebieten verschiedenen Verhaltens gegeben zu sehen. Analoge Stufen zeigen sich bei Elektroneninterferenzen, und dort sind sie viel kräftiger. Dies gab den Anlaß zu den folgenden Untersuchungen.

### **1. Bisheriger Befund**

Man pflegt Elektroneninterferenzen mit einem möglichst scharf begrenzten Parallelstrahl herzustellen. In den Bildern hat man dann stets zwischen dem Anteil der Zeichnung zu unterscheiden, der wirklich unmittelbar aus dem Primärstrahl stammt und dem, der aus mehrfacher, diffus wirkender Streuung hervorgegangen ist. Der sehr

1) Vortrag K. Gauverein Ostland der Dtsch. Physikal. Gesellschaft. Danzig, 19. Mai 1939.

Frühere Mitteilungen: Die Naturw. **26**, S. 660, 6. 9. 1938. Vortrag M. Gauverein Ostland, 17. November 1938; Vortrag K. in der Festsetzung des Gauvereins Bayern zum 70. Geburtstag A. Sommerfelds am 4. Dezember 1938. §3 ist der Danziger Diplomarbeit M. vom Dezember 1938 entnommen.

2) W. Kossel, V. Loeck u. H. Voges, Ztschr. Phys. **94**, S. 139. 1935; und weitere Arbeiten, angeführt in H. Voges, Ann. d. Phys. [5] **27**, S. 694. 1936; zusammenfassend: W. Kossel, Ergebn. d. exakten Naturw. **16**, S. 295. 1937.

dünne Einkristall, das Kristallblättchen, zeigt rein den unmittelbaren Vorgang: das Kreuzgitterbild (Abb. 1). Mit wachsender Dicke veranlaßt das hinzukommende Wirken der dritten Lauebedingung abwechselnde Schwächung und Verstärkung auf konzentrischen Ringen.



Abb. 1. Kreuzgitterbild, Glimmer

Damit sind die unmittelbar aus dem Primärstrahl hervorgehenden Erscheinungen abgeschlossen. Dazu treten für größere Dicken — für leichtere Atomgewichte von Dicken um 1000 Å an — die Folgen diffuser Ausbreitung: in einem allgemeinen hellen Untergrunde zeichnet sich das System der Kikuchilinen ab.

Das zweite Verfahren, Einkristalle zu beobachten, das streifend Beschießen von Kristalloberflächen, zeigt naturgemäß stets beide Anteile (Abb. 2): über das System der Kikuchilinen, das von den diffus aus dem Innern des Kristallkörpers zurückkehrenden Elektronen gezeichnet wird, lagern sich scharf gezeichnete Punkte, die vom Primärstrahl unmittelbar erzeugt werden. [Dazu kommt hier unter Umständen als eine Art von Zwischenstufe ein System von scharf gezeichneten Linien, das von in der Oberfläche streifend entlang laufenden Elektronen erzeugt ist und sich zu Einhüllenden („Kikuchi-Enveloppen“) zusammenschließt.]

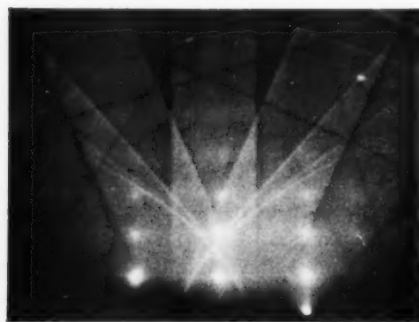


Abb. 2. KCl. Punkte, Kikuchilinen, Bänder

Die obenerwähnte Erscheinung besteht nun in einem Anteil des Kikuchisystems, den man als Kikuchi-Bänder bezeichnet: durch den von der Richtung des Primärstrahls gegebenen Mittelpunkt des Systems laufen Streifen, die heller, also stärker mit Elektronen beschießt sind als ihre Umgebung. Sie sind begrenzt von den Reflexionsrichtungen, die zu gewissen Netzebenen gehören, und auch die höheren Ordnungen zeichnen sich als parallel laufende, schwächere und schärfere

Abb.



Intensitätsstufen ab. Da in diesen symmetrisch zur Einstrahlrichtung liegenden Streifen keine Seite vor der anderen geometrisch bevorzugt ist, kommt in den Reflexionsrichtungen weder eine Reflexions- noch eine Extinktionslinie zustande — die Erscheinung der Stufe zeigt sich in aller Reinheit. Mitunter, in der Mitte hinter dickeren Blättchen, erscheint das Intensitätsverhältnis auch umgekehrt: das Band dunkler als die Umgebung<sup>1)</sup>. Überwiegend aber erhält der Raum zwischen den einander zugehörigen Reflexionsrichtungen *verstärkte* Intensität — diese hellen Bänder laufen weit hinaus, bestimmen den oft prächtigen Anblick der nach Art der Abb. 2 aufgenommenen Bilder und erstrecken sich, wie Aufnahmen auf gewölbtem Film zeigen, über Streuwinkel bis gegen  $180^\circ$ .

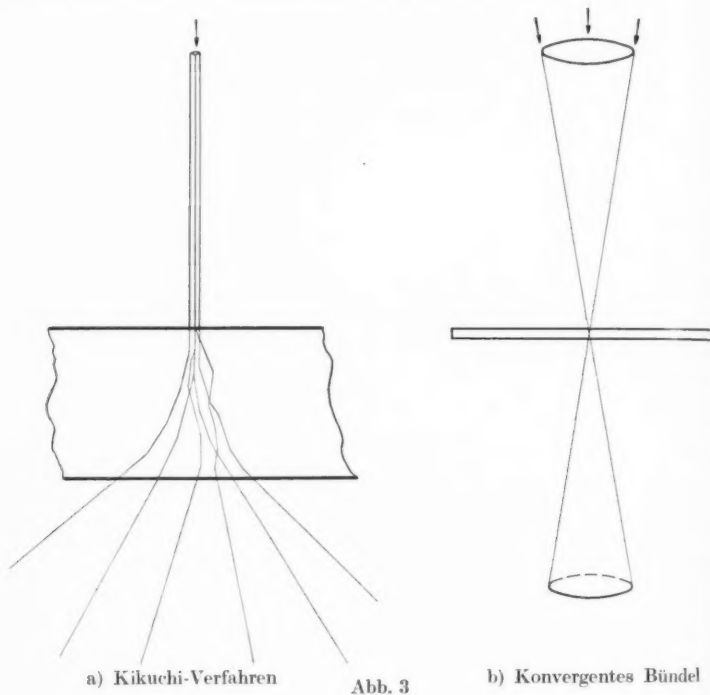
## 2. Absicht der neuen Versuche

Man bemerkt dieser Erscheinung gegenüber, daß man über die Elementarvorgänge, die sie zustande bringen könnten, noch zu wenig weiß. Die einzigen Aufnahmen, die eine Abhängigkeit der Vorgänge von der Richtung vor Augen führen, waren bisher eben die Kikuchibilder selbst. In ihnen hat man mit dem Parallelstrahl angefangen und es der Streuung im Kristallkörper selbst überlassen, daraus ein weiter geöffnetes Bündel zu machen (Abb. 3a). Dabei kommen zwar Erscheinungen zutage, die für die Statistik bewegter Elektronen im Festkörper augenscheinlich sehr wichtig und bezeichnend sind. Zum Kennenlernen der Elementarvorgänge ist aber dies Verfahren nicht geeignet, denn ein Elektron, das in einer bestimmten Flugrichtung den Kristall verläßt und aufgezeichnet wird, hat darin ja nicht nur die Bedingungen vorgefunden, die dieser Richtung eigentümlich sind, sondern mag, seit es aus dem Primärstrahl herausgeriet, schon verschiedene andere Richtungen gehabt haben. Sobald der Kristall einmal so dick ist, daß aus dem Parallelstrahl der allgemeine Schleier des Untergrundes geworden ist, in dem die Kikuchilinen sich abzeichnen, kann mit einer klaren Auskunft über die Elementarvorgänge nicht mehr gerechnet werden. Die Bedeutung der Kikuchibilder ist bei der Statistik, nicht am Einzelvorgang zu suchen.

Um den Einzelvorgang kennenzulernen, müssen augenscheinlich die reinen Bedingungen hergestellt werden, in denen ein austretendes Elektron noch unmittelbar zur Einfallsrichtung in Beziehung steht. Das ist, wie wir sahen, nur beim Durchstrahlen dünner Kristalle erfüllt. Auf solche hat man, um die Richtungsabhängigkeit der Elementarprozesse zu sehen, ein Elektronenbündel zu senden, das

1) Aufn. z. B. bei H. Boersch, Zeitschr. techn. Phys. 18, 1937. Tafel XVI, Abb. 3 und 4.

einen wohldefinierten Kegel von Richtungen enthält (Abb. 3b). Da der Ausgangspunkt auf dem Kristall klein sein soll — auch deswegen, um möglichst innerhalb eines einzigen Kristallites zu arbeiten — wird man den Kegel darauf konvergieren lassen. Mittels der elektrischen oder magnetischen Ablenkbarkeit ist diese bei Röntgenstrahlen unökonomische Aufgabe hier ohne weiteres durch-



a) Kikuchi-Verfahren

Abb. 3

b) Konvergentes Bündel

föhrbar: man setzt den Kristall in den Brennpunkt oder in eine Bildebene einer elektronenoptischen Linse.

Bei dieser Beobachtung im konvergenten Elektronenbündel treten nun in der Tat viele Einzelheiten zutage. Man erfährt auch Dinge, die nicht unmittelbar mit der Frage zu tun haben, die den Anstoß zur Untersuchung gab.

### 3. Versuchsanordnung

Zur praktischen Durchführung wurde ein Elektronenbeugungsrohr gebaut, das es erlaubt, sowohl im parallelen Strahl wie im konvergenten Bündel zu beobachten. Es verwendet Gasentladung. Der

ganze Entladungsraum ist mittels eines Planschliffes unter Verwendung von Apiezonfett auf einem wassergekühlten Messingblock verschiebbar, um den Elektronenstrahl genau auf die erste Blende steuern zu können. Unmittelbar hinter der zweiten Blende, in der Mitte der Rundkammer

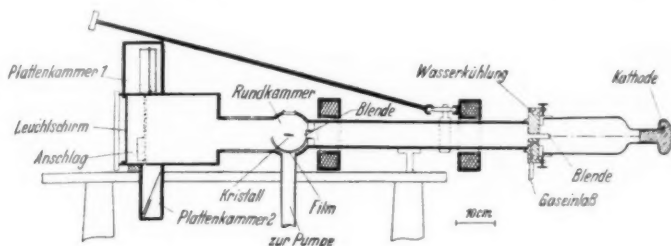


Abb. 4

für Weitwinkelaufnahmen, befindet sich die zu durchstrahlende Folie oder der Einkristallblock, an dem reflektiert werden soll. Die Enden der zylindrischen Rundkammer, deren Durchmesser 10 cm und deren Länge 17 cm beträgt, sind durch zwei Messingplatten verschlossen. Sie dienen gleichzeitig als Träger für den Kristallschliff und als

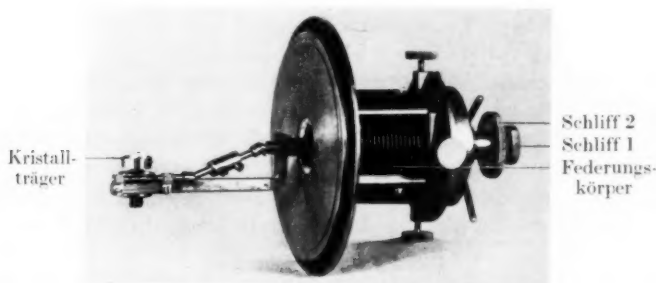


Abb. 5

Träger für den Mechanismus, der für die Weitwinkelaufnahmen notwendig ist. Der Mehrfachschliff für die Justierung des Kristalls ist mit einigen für unsere Zwecke notwendigen Abänderungen nach den Angaben von Schoon<sup>1)</sup> gebaut.

Der Schliff 2 ermöglicht die Neigung gegen den Elektronenstrahl, während Schliff 1 es erlaubt, mittels Kardan und Schneckenrad das

1) Th. Schoon, Ztschr. phys. Chem. Abt. B. 36, S. 195. 1937.

Kristallträgertischchen zu drehen, so daß bei festgehaltener Neigung des Kristalls gegen den Strahl jedes beliebige Azimut eingestellt werden kann. Ferner läßt sich der Kristall durch Stellschrauben und

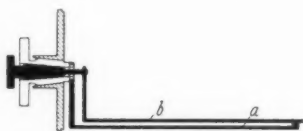


Abb. 6

Federungskörper in den drei Raumkoordinaten hin und her bewegen.

Abb. 6 zeigt die Vorrichtung für die Übersichtsaufnahmen in unmittelbarer Nähe des Kristalls. *a* und *b* sind Halbzylinder, die durch Schliffe gegeneinander zu bewegen sind. Hat man sich auf dem

Leuchtschirm vergewissert, daß der Kristall richtig justiert ist, so wird der Filmträger *a* hochgeklappt und belichtet. Darauf kehrt er wieder hinter den Schutzzyylinder *b* zurück. Da wir einen Halbzylinder verwenden, können wir die reflektierten Bänder bis eng an  $180^\circ$  photographieren.

Das in der Abb. 4 gestrichelt gezeichnete Rohr kann leicht durch Rohre anderer Längen ersetzt werden, so daß man mit der am Ende befindlichen zweiten Photokammer Aufnahmen in verschiedenen Entfernungen machen kann. Um nur möglichst selten Luft in die Apparatur lassen zu müssen, wurde eine Kamera entwickelt, die es erlaubt, 12 Aufnahmen hintereinander zu machen. In der Plattenkammer 1 befindet sich ein Wagen, auf dem zwölf  $9 \times 12$ -Platten senkrecht hintereinander stehen. Durch einen Metallschliff ist dieser Wagen von außen zu bewegen. Kommt nun eine Platte über den in der Abbildung eingezeichneten Schlitz, so fällt sie, an Schienen gleitend, bei Reflexionsaufnahmen bis auf den oberen, bei Durchstrahlungsaufnahmen bis auf den unteren Anschlag. Nach Belichten der Platte wird der Anschlag fortgenommen, worauf die Platte in die Kammer 2 fällt.

Sind Versuche mit parallelem Strahl beabsichtigt, so benutzen wir nur eine der zwei eingezeichneten Spulen und steuern damit den Elektronenstrahl auf die zweite Blende, deren Bohrung 0,1 mm beträgt. Dabei wird die Brennweite so groß gewählt, daß der Strahl praktisch parallel bleibt. Bei Untersuchungen mit konvergentem Bündel benutzen wir noch die zweite Konzentrationsspule. Die eisengekapselte und wassergekühlte Spule erlaubt, Brennweiten von 2 cm bei 50 kV zu erreichen. Um nun ein homozentrisches Elektronenbündel zu erhalten, wird die erste Blende entsprechend dem Schema Abb. 7a auf dem Leuchtschirm abgebildet.

Das Kristallblatt steht im Brennpunkt. Im Schema ist abweichend davon eine Netzebene des Kristalls nach links herausgezeichnet, um dadurch andeuten zu können, daß die Strahlen aus dem homozentri-

sehen Bündel, die einer Reflexionsbedingung an einer solchen Ebene genügen, herausreflektiert werden, so daß, wie links angedeutet, das Bild eine dunkle Extinktionslinie und einen hellen Reflex zeigt ...

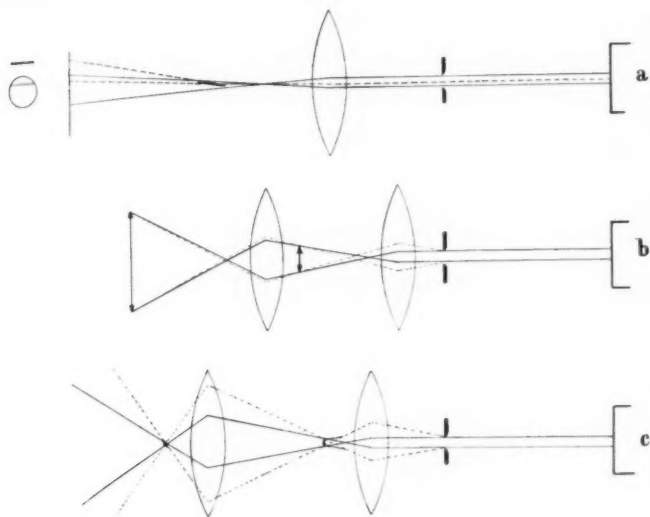


Abb. 7

In unseren Versuchen wurden, um ausreichende Divergenz zu erreichen, zwei für diesen Zweck mögliche Strahlengänge, die in den Abb. 7b und 7c dargestellt sind, benutzt.

Die Spannung betrug bei den hier wiedergegebenen Aufnahmen, nach Kugelfunkstrecke beurteilt, 45 kV.

#### 4. Grundzüge der Bilder

Die an die Einführung des Strahlenkegels geknüpften Erwartungen bestätigten sich. Die Erscheinungen geben bessere Übersicht, als die aus einem parallelen Strahl hervorgehenden und genaueren Einblick in die Elementarvorgänge, als die durch Vermittlung diffuser Streuung entstandenen Bilder.

Die auf dem Leuchtschirm entworfen helle Kreisfläche ist nach dem Einschleiben des Kristalls auf allen Seiten von hellen Geradenstücken, den Spuren der herausreflektierten Kegelteile umgeben (Abb. 8). Dunkle Linien, die die Scheibe durchziehen, zeigen umgekehrt an, woher die herausreflektierte Strahlung stammt. Die hellen Reflexlinien sind da, wo andere Reflexmöglichkeiten bestehen, unterbrochen

— die Energie ist auf mehrere Reflexionen verteilt oder aus der Linie noch weiter geleitet worden. In der Tat zeigen sich draußen hier und da Punkte aufgehellte, die vom Primärfleck nicht unmittelbar, sondern



Abb. 8a. Glimmer im konvergenten Bündel

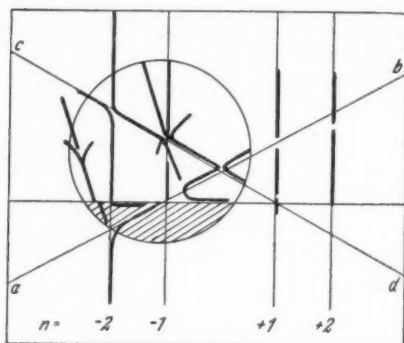


Abb. 8b. Zum Aufbau der Aufnahme 8a

— dann bemerkt man aber, daß sie nicht die Länge des Hauptmaximums beibehalten, sondern miteinander eine dem Primärkreis gleiche Fläche ausfüllen — so daß der Anblick mehr an Streifen gleicher Neigung oder Dicke erinnert, die man an einer kreisförmigen

nur auf dem Umweg über andere Reflexe erreichbar sind. Die Orte, an denen mehrere Linien einander überkreuzen, zeigen vor allem auf der Absorptionsseite, im Primärkreis, sehr klar die gegenseitige Einwirkung, die aus der Koexistenz von mehr als zwei Strahlen hervorgeht — vor allem die Verzweigungserscheinungen, die bereits

Shinohara 1932 an Kikuchilinen wahrgenommen hat. Sie zeigen sich hier in großer Zahl und für beliebige Winkel. Die Linien rücken ferner für gewisse Strecken zur Seite (vgl.  $a-b$  und  $c-d$  in Abb. 8b). Am auffallendsten aber ist das Auftreten äquidistanter paralleler Streifen längs kräftiger Reflexe. Auf den ersten Blick erinnern sie an Spalt-

str  
Al  
lie  
zu  
so  
der  
Bü  
fall  
Da  
  
In  
beg  
erse  
brec  
Ant  
gang  
eine  
lung

Glasplatte beobachtet. Das Überkreuzen anderer Reflexe stört ihren Verlauf ( $\pm 1.$  und  $\pm 2.$  Ordnung), sie rücken dort etwa vorübergehend zur Mitte zusammen und zeigen Übergänge, die an die Interferenzstreifenbeobachtung anomaler Dispersion in der Optik erinnern. Auch auf der Absorptionsseite sind sie bei genauem Zusehen zu finden.

Schließlich haben wir den Eindruck, daß auch die durch Streuung im Untergrund entstehende Zeichnung, also das Kikuchisystem, beim Beschicken des Blättchen mit einem Bündel endlicher Öffnung klarer gezeichnet herauskommt als mit dem Parallelstrahl.

### 5. Die Herkunft der Interferenzstreifen

Wir haben uns zunächst mit den Interferenzstreifen beschäftigt als einer neuen und auffallenden Erscheinung, die zudem durch ihre Schärfe ein gutes Hilfsmittel zur Untersuchung der anderen bedeutet.

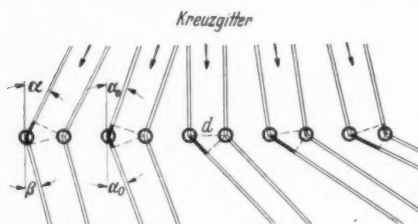
Zwei Züge sind sogleich festzustellen. Die Streifen sind bei kleinen Reflexionswinkeln am breitesten und werden nach außen regelmäßig schmaler, so daß man sie in größerer Entfernung vom Primärfleck nicht mehr findet, weil man sie nicht mehr auflöst. Am hübschesten zeigt sich das an den Ordnungen desselben Reflexes, wo die Streifen der 2. Ordnung die halbe Breite von denen der ersten zeigen (Abb. 8, 14 und 17). Zweitens werden die Streifen um so breiter, je dünner das Blättchen (vgl. später Abb. 20 und 21).

Der zweite Punkt zeigt, daß es sich nicht um Wirkung einer Überstruktur im Kristallgebäude handelt, sondern um dessen äußere Abmessung. Diese begrenzt die nahezu senkrecht zur Blättchenebene liegenden Netzebenen, die bei der Reflexion der nahezu senkrecht zum Blättchen eingeschossenen Elektronen im Spiel sind. Da man so flach an den Netzebenen spiegelt, schneiden diese Spiegelstreifen, deren Breite praktisch gleich der Blättchendicke ist, sehr schmale Bündel aus und wirken wie sehr schmale Spalte. Je flacher der Einfall, desto stärker die Verkürzung, desto breiter die Beugungsstreifen. Damit zeigt sich der Weg zum Verständnis des ersten Punktes.

Der Aufbau der Erscheinung ist von der Körperform beherrscht. In der Blättchenebene ist die Ausdehnung des Gitters praktisch unbegrenzt — der von hier aus diktierte Anteil der Interferenzerscheinung ist scharf. In der Richtung senkrecht dazu hingegen brechen die Gitterketten bald ab — der von hier aus bestimmte Anteil ist unschärfer, also in zweite Linie zu stellen. Der Gedankengang läuft umgekehrt wie bei der gewohnten Bragg'schen Auflösung eines Gitters in spiegelnde äquidistante Netzebenen, bei der die Spiegelung vorangestellt, dann erst die Gitterkonstante angeführt wird.

a) Wir sehen daher beim ersten Schritt von der Ausdehnung in die Tiefe ganz ab. Es verbleibt ein ebenes Kreuzgitter. Die Verstärkungsbedingung — Lauegleichung — ist in Abb. 9 unter Betonung des uns wichtigen Zuges erläutert, daß für jeden Einfallswinkel  $\alpha$  in

jeder Ordnung ein korrespondierender Austrittswinkel  $\beta$  besteht:



$$(1) \quad d(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda$$

( $n$  die der Translation  $d$  in der Gitterebene zugehörige Ordnung), ein einfallender Strahlenkegel also in jeder Ordnung als Kegel abgebildet wird (vgl. Abb. 18). Blättchen von einigen hundert  $\text{\AA}$

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda$$

genähert für kleine Winkel  $\alpha + \beta = \frac{n\lambda}{d} = 2\alpha_0$

Abb. 9. Die Abbildung durch das Kreuzgitter  
[2. Fall von links = Braggreflexion  
(an zur Oberfläche normaler Ebene)]

zeigen rein das hierdurch gegebene Bild (Abb. 10): neben das im geradlinigem Durchtritt entstandene elektronenoptische Originalbild der Blende setzen sich weitere in der vom Kreuzgitter bestimmten Anordnung.

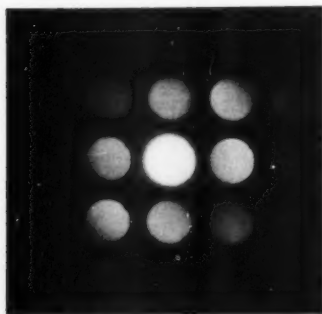


Abb. 10. Silber, senkrecht zu (100)

Die Schärfe, mit der in der Tat jedem Strahl des Primärkegels einer in jedem Sekundärkegel zugeordnet ist, ist daran zu erkennen und zu prüfen, daß die Blende in allen Einzelheiten, mit jedem Stäubchen am Rande, in jeder Ordnung scharf abgebildet ist. Schärfe und Glanz dieser Bilder bilden den hervorstechenden Zug beim Anblick des Leuchtschirms hinter dünnen Blättchen: man hat

den Eindruck, in ein System ausgezeichneter Spiegel zu blicken, die das Bild der Blende zurückwerfen. In der Tat rühren aber die scharfgezeichneten Bilder vom Kreuzgitter her.

Auch bei stärkeren Blättchen bleibt die Schärfe der Randzeichnung erhalten — im Innern der Scheiben aber zeigen sich Intensitätsschwankungen, die von der merklich gewordenen Ausdehnung des Gitters in die Tiefe herrühren.



b) Die Einzelpunkte der ersten Netzebene mögen nun durch Punktketten beliebiger Richtung in die Tiefe fortgesetzt sein. Wir denken uns diese Ketten zu in die Tiefe führenden Netzebenen zusammengefaßt. Von dem gewohnten Bragg'schen Gebrauch solcher Netzebenen können wir den der Huyghensschen Behandlung des Spiegels entsprechenden Zug beibehalten, daß wir uns um die Anordnung der Streuzentren innerhalb der Ebene nicht kümmern<sup>1)</sup>. Die merkliche Begrenzung der Netzebenenstücke in der Tiefenrichtung zwingt aber nun dazu, sich nicht mit der gewohnten Zusammenfassung zu einer Spiegelungswirkung zu begnügen, die für sehr weit ausgedehnte Netzebenen erlaubt ist, sondern genau die Gesamtwirkung des vorhandenen Stücks aufzustellen. Der Spiegel wirkt, wenn er so flach getroffen wird, verkürzt — analog der Wirkung flach getroffener optischer Gitter in der Röntgenspektroskopie — wie ein Spalt endlicher Breite. Minima entstehen, wo der erste und der letzte der an der ihm gestreuten Strahlen einen Gangunterschied von  $\lambda$  oder ein Mehrfaches davon zeigen (Abb. 11).



Abb. 11

$$(2) \quad D (\cos \alpha - \cos \beta) = m \lambda, \quad m \text{ ganze Zahl,}$$

d. h. für kleine Winkel:

$$(2a) \quad \frac{1}{2} D (\beta^2 - \alpha^2) = m \lambda.$$

Der Anschaulichkeit wegen beziehen wir alles auf die normale Braggreflexion, deren Winkel als  $\alpha_0$  bezeichnet werde. Gl. (1) lautet damit, genähert für kleine Winkel:

$$(1a) \quad \alpha + \beta = \frac{n \lambda}{d} = 2 \alpha_0.$$

Nehmen wir nun die Abweichung der Austrittsrichtung  $\beta$  von der Braggrichtung, — der Bandkante —,  $\beta - \alpha_0 = \epsilon$ , so folgt aus Gl. (1a):

$$\beta - \alpha = 2 \epsilon$$

<sup>1)</sup> Was daran von Bedeutung ist, der Einfluß der Punktabstände längs der in die Tiefe führenden Ketten, wird durch die für diese Richtung geltende Lauebedingung gegeben und äußert sich nicht anders als im Parallelstrahlbild des Kreuzgitters: als Intensitätsverstärkung der Reflexe auf konzentrischen Ringen, auf Ellipsen oder Hyperbeln.

und aus Gl. (2a) wird:

$$(3) \quad \frac{1}{2} D (\beta + \alpha) (\beta - \alpha) = m \lambda$$

$$\alpha_0 \cdot \varepsilon = m \frac{\lambda}{2D}$$

oder:

$$(4) \quad D = m \cdot \frac{\lambda}{2\alpha_0 \varepsilon}$$

und aus Gl. (3) und (1):

$$(5) \quad \varepsilon = \frac{m}{n} \cdot \frac{d}{D}.$$

### 6. Ausgewählte Beobachtungen

Glimmer, der wegen seiner vorzüglichen Spaltbarkeit zunächst beizubehalten war, hat ein verwickeltes Gitter, das eine Fülle ver-

schiedenartiger Reflexe entstehen läßt und so zwar eine große Zahl von Einzelercheinungen liefert, aber auch die Isolierung einfacher Vorgänge erschwert. Oft macht es Mühe, beim Entlanggehen an einem Band eine Stelle zu finden, bei der eine an diesem Band bestehende Erscheinung nicht von irgendeiner anderen durchkreuzt wird und in einer Einzelaufnahme rein für sich vorgeführt werden kann.

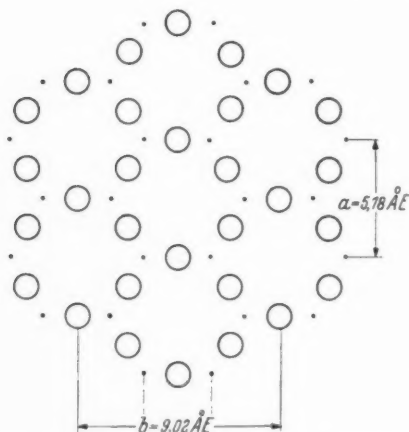


Abb. 12. Glimmer. Anordnung der Sauerstoffionen in einer zur Basis parallelen Netzebene

Um die Grundzüge der Erscheinungen kennenzulernen, ist notwendig, einen einfachen Anteil herauszuheben. Wir wählen ein System von drei Linienpaaren, das sich unter gleichen Winkeln im Durchstoßpunkt der Normalen zur Spaltebene trifft (Abb. 13). Die reflektierenden Netzebenen stehen also senkrecht zur Basisebene, sie wären, wenn der Kristall vollständig hexagonal wäre, Prismenflächen. Die maßgebende Gitterdistanz entspricht, wie am Schema einer der bezeichnenden Sauerstoffebenen (Abb. 12) veranschaulicht,

Abb. 1  
Von  
Mittel  
I

die al  
am A  
teilt  
— es

1)  
bei W.  
2)  
W. W.

licht<sup>1)</sup>, einem Sechstel der Kantenlänge  $b$  des Elementarbereichs. Demgemäß trägt das senkrecht zu  $b$  verlaufende Band (Abb. 13), dessen Mittellinie das ganze Bild in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften aufteilt, die Bezeichnung  $(060)$ , während die korrespondierenden beiden Bänder mit Rücksicht auf den monoklinen Bau des Gesamtgitters

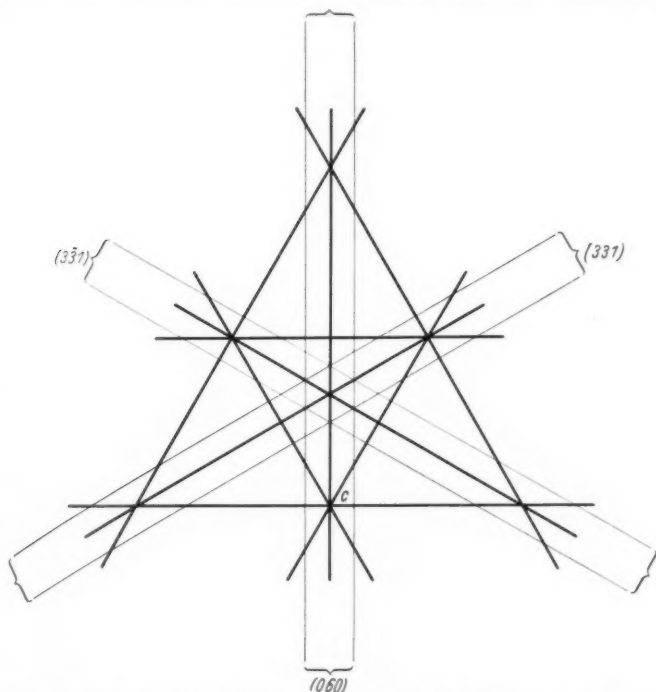


Abb. 13. Glimmer. Die drei hier benutzten Bänder und ihre nächste Umgebung. Von den Nachbarn nur die Netzebenenspuren (Bandmitten) eingetragen. Mittelpunkt = Durchstoßpunkt des Lotes auf der Basis, Mitte der unteren Dreiecksseite = Durchstoßpunkt der  $c$ -Achse des monoklinen Gitters

die abweichenden Zeichen  $(3\bar{3}1)$  und  $(3\bar{3}\bar{1})$  erhalten. In der Tat sind am Auftreten der drei Partner gleichwertige Gitterbestandteile beteiligt, wie man, ausgehend vom Schema (Abb. 12) überlegen kann<sup>2)</sup> — es handelt sich um einen hochsymmetrischen Anteil des Bildes,

1) Entnommen der vollständigen Darstellung der Netzebenen-Besetzung bei W. W. Jackson u. J. West. Ztschr. f. Kryst. 85. S. 160. 1933.

2) Etwa an Hand des in der vorigen Anmerkung angeführten Schemata von W. W. Jackson u. J. West.

der von hochsymmetrisch angeordneten Anteilen des Gitters erzeugt wird. Diese Paare sind schon deswegen als erste Beispiele zu behandeln,

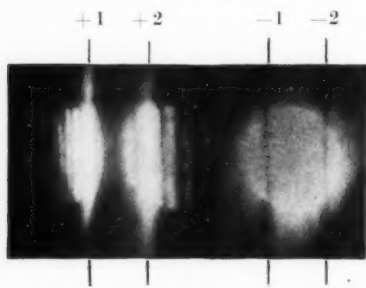


Abb. 14

weil sie als einzige des ganzen Interferenzbildes der in der Rechnung angesetzten Bedingung, daß die Netzebenen senkrecht zur Blättchenebene stehen, streng genügen [die Neigungen der anderen hier vorkommenden sind freilich so geringfügig, daß die gewonnenen Ausdrücke Gl. (3) bis (5) auch dort innerhalb der Meßgenauigkeit völlig ausreichen]. Damit

steht zugleich, wenn man sie zentral anschießt, um die reine Bedingung für Kikuchibänder zu geben, der einfallende Strahl auf den Außenflächen senkrecht, die statistischen Bedingungen sind also für alle Richtungen gleich. Schließlich ist es auch für die Klärung der Wechselwirkungen erwünscht, mit gleichwertigen Partnern zu

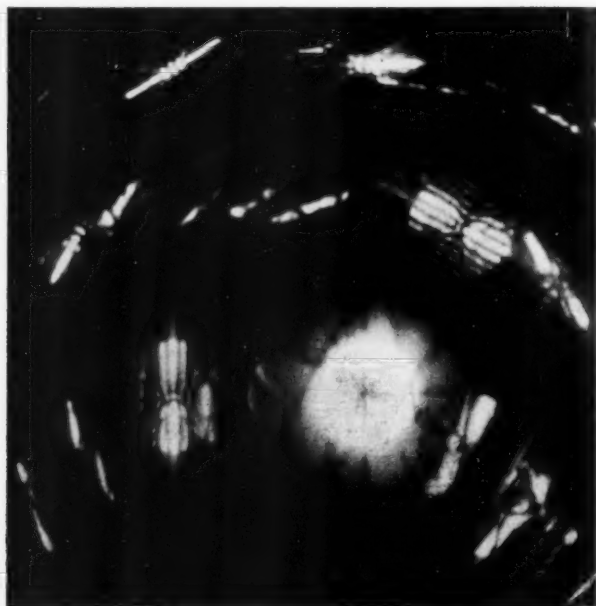


Abb. 15. Einschub auf den Kreuzungspunkt von (060) und (331)

beginnen. Alle im folgenden wiedergegebenen Beispiele, außer dem ersten, stammen daher von diesem System.

1. Beispiel: *Einfacher Reflex*. Man steuert mit dem Primärkegel eine Bandseite an und erhält auf der gegenüberliegenden die zugehörigen Reflexe. In unserem Beispiel (Abb. 14) schneidet die Primärscheibe zwei Ordnungen — dementsprechend zeigen sich gegenüber zwei Bilder, in jedem stark hervortretend die der normalen Braggreflexion entsprechende Linie, darum die Interferenzstreifen, die die Kegelspur ausfüllen und, der Gl. (3) entsprechend, in der 2. Ordnung die halbe Breite aufweisen wie in der ersten. In dem durch diffuse Streuung entstandenen Untergrund Kikuchilini. Sie bilden, da sie stets nur die eigentlichen Braggreflexrichtungen angeben, auf dem Leuchtschirm ein ausgezeichnetes Orientierungsmittel, das erst bei farblosen Blättchen versagt, da hier die diffuse Streuung praktisch ausbleibt, so daß nur die Kreisbilder grell auf dunklem Untergrund erscheinen.

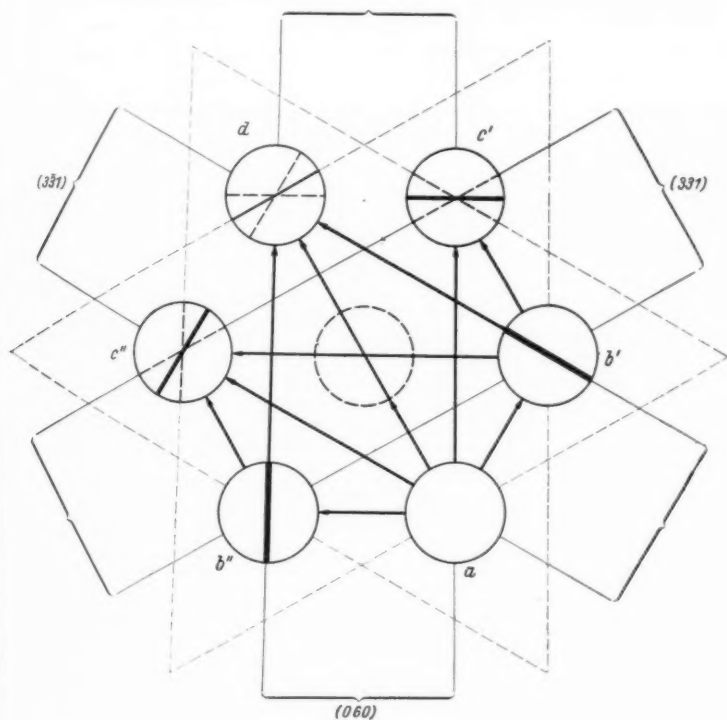


Abb. 15a

2. Beispiel. Reflex nach zwei Seiten und weiter (Abb. 15). Der Schnittpunkt der Kanten von (331) und (060) ist angesteuert (a). Über

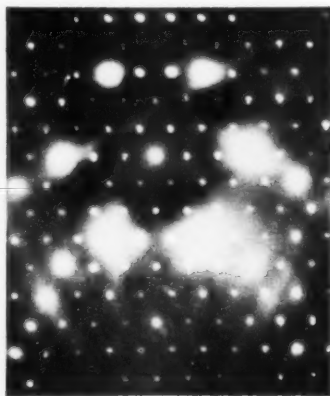


Abb. 16. Abb. 15 mit Parallelstrahl wiederholt

Umsteuerung  $ab'$  stammen, mit der Vertikalen, die für den Übergang  $b'c'$  als Einfallsrichtung — zweite Ordnung zu (060) [also (0120)] — arbeitet.  $c''$  zeigt den unmittelbaren Reflex  $a c''$  (feine Begleitsstreifen!), und die Umwegreflexe  $a b' c''$  und  $a b'' c''$ .  $d$  läßt  $a d$ ,  $a b' d$  und  $a b'' d$  erkennen. Abb. 16 gibt zum Vergleich (im halben Maßstab) das Bild, das sich bei gleicher Einfallsrichtung im Parallelstrahl zeigt.

3. Abweichen von der Spiegelungsvorstellung (Abb. 17). Angesteuert sind 2. und 3. Ordnung. Die Richtung —1 führt weit an der Spur des Primärkegels vorüber —

beide Bänder weg erfolgt der Reflex mit der jeweils der Bandrichtung (Netzebenenspur) parallelen Streifung [ $b'$  und  $b''$  — innerhalb  $b''$  Störung durch Reflexe größerer Gitterkonstante (niedrigere Ordnung), die nur in dieser Richtung vorkommen]. Da die neuen Richtungen  $b'$  und  $b''$  mit der ersten gleichwertig sind — sie gehören zu dem Sechseck  $a b' c' d c'' b'' a$  — ist leicht zu übersehen, wie die Energie weitergegeben wird. So wiederholt der vertikale Streifen in  $c''$  mit einer Reihe von hellen Punkten sämtliche Schnitte der Maxima von  $b'$ , die aus der ersten

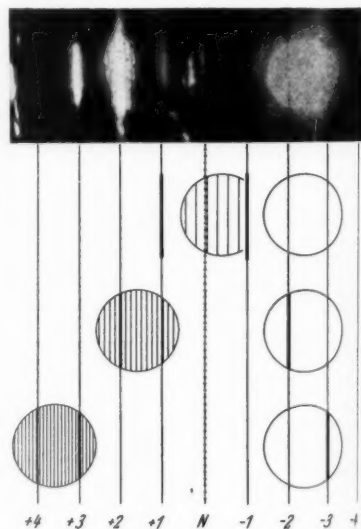


Abb. 17

man ist weit davon entfernt, daß einer der einfallenden Strahlen für die 1. Ordnung die Bedingung erfüllt, unter der die Netzebene in gewohnter Weise als Spiegel betrachtet werden kann. Trotzdem erscheint außer den Braggreflexen 2. und 3. Ordnung mit ihren Streifen auch der Kreis + 1. Ordnung mit völlig scharfer Randzeichnung (also nicht etwa auf Streuelektronen zurückführbar), erfüllt mit der breiten Streifung, die der Ordnung  $n = 1$  zukommt. Die Abstände der Minima sind (in Millimetern einer 2,5fachen Vergrößerung):

für $n = 1: \epsilon_1$	$= 2,35 \text{ mm}$
2: $\epsilon_2 = 1,16 \text{ mm}$	$2\epsilon_2 = 2,32 \text{ „}$
3: $\epsilon_3 = 0,78 \text{ „}$	$3\epsilon_3 = 2,34 \text{ „}$

Das Streifensystem 1. Ordnung erfüllt also die Konstanz von  $n\epsilon$  — entspricht damit völlig dem Mitarbeitern der in die Tiefe sich erstreckenden Netzebenen. Wir beobachten aber von dem Interferenzsystem, das dieser Ausdehnung zugehört, und dem der gewohnte Spiegelvorgang als 0. Ordnung angehört, hier nur einen außen gelegenen — mit  $m = 2$  beginnenden — Ausschnitt. Derartige Beispiele, in denen der Braggreflex selbst überhaupt fehlt, verdeutlichen, wie wenig die Analogie zur Spaltbeugung den Vorgang erschöpft.

4. Mitten in ein Band gesteuerter Primärkegel. Vom gleichen Standpunkt aus sind die Interferenzen anzusehen, die

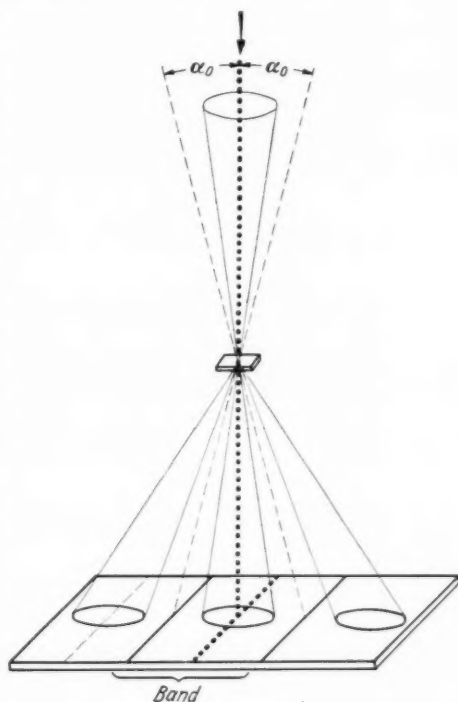


Abb. 18.

Schema zur zentralen Ansteuerung eines Bandes. Die zu ihm gehörenden Richtungen einfacher Bragg'scher Reflexion (Einfallswinkel  $\alpha_0$ ) sind lang gestrichelt angegeben. Inmitten des Bandes ist punktiert die Spur der Netzebene angegeben

sich zeigen, wenn man hochsymmetrisch gelegene Einschußrichtungen ausgezeichnete Lage wählt. Abb. 18 erläutert mit einem an Abb. 9 anknüpfenden Schema, daß ein in die Mitte eines Bandes — also mit der Achse in eine Netzebene — gesteuerter Primärkegel zwei Sekundär-

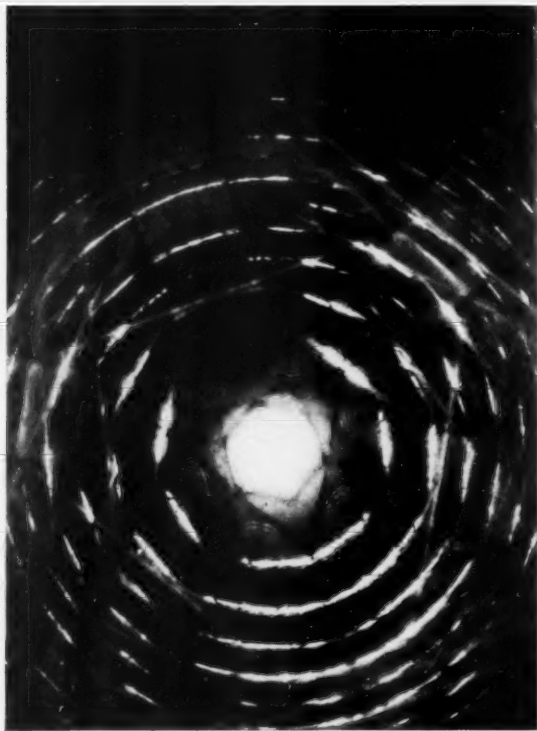


Abb. 19. Einfall senkrecht zur Basis; Übersicht

kegel in symmetrischer Lage außerhalb des Bandes auftreten läßt. Wiederum ist man weit von der Geometrie einer einfachen Spiegelung entfernt. Der Primärkegel wird hier von der Netzebene halbiert. Von jeder Seite aus gesehen fällt also die Hälfte aller Strahlen von der Rückseite des „Spiegels“ ein, der sie umsteuert (Abb. 9, rechte Hälfte). Immer natürlich ist das Bild beherrscht von der Lauebedingung  $\sin \alpha + \sin \beta = n \frac{\lambda}{d}$ , die an die Stelle der Bragg'schen Bedingung

Abb.  
die  
Einfl  
einer  
gehö  
zerleg  
auf e



$2 \sin \alpha_0 = n \frac{\lambda}{d}$ , die nach der Spiegelungsbedingung zwei gleiche Winkel  $\alpha_0$  voraussetzt, als allgemeinere anzuwenden ist.

5. *Einfallsrichtung senkrecht zur Blättchenoberfläche.* Man trifft — Abb. 19 — zentral in das System der Bänder (331), ( $3\bar{3}1$ ), (060) und erhält demgemäß für jedes Band zwei außenliegende Reflexe nach Nr. 4, zusammen ein reguläres Sechseck (Lagen wie *a—d* in



Abb. 20.  $D = 900 \text{ \AA}^{-1}$  Einschub senkrecht zur Basis; Mittelteil

Abb. 15) (Abb. 20 und 21). Die hohe Symmetrie der Lage, die durch die Blättchennormale als Einschubrichtung gegeben ist, macht den Einfluß der Umgebung auf die Reflexe sehr übersichtlich. Jeder einem der zentralen Bänder — im Schema Abb. 22 dem (060) — zugehörige Reflex wird von Grenzen der beiden anderen in drei Bereiche zerlegt, von denen der innerste (2) auf beiden, der mittlere (1, 1) auf einem, der äußere ① auf keinem der beiden anderen Bänder

1) Aus Gl. (4).

liegt. Völlig regelmäßig rücken in Abb. 20 und 21 die Interferenzstreifen beim Übergang von ① auf ① und wieder von ① auf ② nach innen. Der Winkel gegen die Netzebene wird jedesmal verkleinert, wenn ein Band betreten, wenn eine der äquivalenten Reflexionsrichtungen nach kleineren Winkeln hin überschritten wird. Die Erscheinung, die

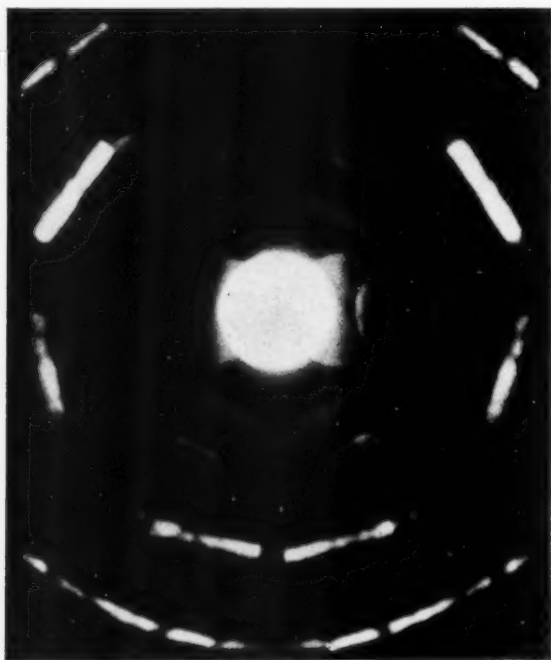


Abb. 21.  $D = 550 \text{ \AA}$ . Das Gebiet von Abb. 20 bei geringerer Kristalldicke

wir zunächst in der hübschen Symmetrie vorführen, die sie in dieser hochsymmetrischen Lage zwischen den äquivalenten Bändern annimmt, ist allgemein.

#### 7. Dispersion

Wir haben damit die einfachste Form der mit den Reflexionsrichtungen zusammenhängenden Änderungen der Ausbreitungsbedingungen vor uns. Wir nennen sie weiterhin Dispersionserscheinungen, übertragen also die für Änderung der Ausbreitungsbedingungen mit Änderung der Frequenz gewohnte Bezeichnung auf die Änderung mit der Richtung. Die Rolle, die dort Eigenfrequenzen spielen,

spielen hier die Reflexionsrichtungen. Diese Analogie ist sachgemäß; man kann zeigen, daß es einen guten Sinn hat, die Braggsche Reflexion eines Kristalls mit der Anregung einer Eigenfrequenz — dementsprechend z. B. das Hindurchdrehen eines Kristalls durch die Reflexionsstellung im Röntgenspektrometer mit der Änderung der Abstimmung eines Empfängerkreises über eine Resonanzfrequenz hinweg — zu vergleichen<sup>1)</sup>. Anders ausgedrückt: man ist gewohnt, die Änderung der Ausbreitung mit der Frequenz, mit dem *absoluten* Wert des Wellenvektors zu betrachten und als Dispersion zu bezeichnen. Es erscheint als sinngemäße Verschärfung des Begriffs

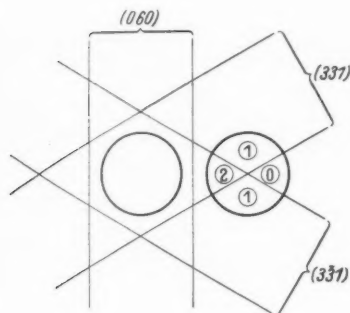


Abb. 22

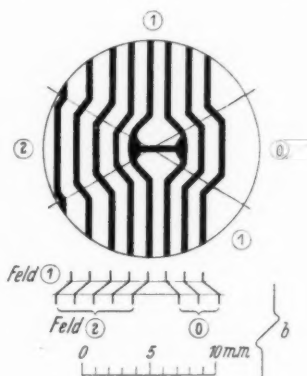


Abb. 23

Dispersion, wenn man ihn auf die Abhängigkeit von der *Richtung* des Wellenvektors ausdehnt. Wir betrachten das Passieren einer Reflexionslinie in unserem mit dem konvergenten Bündel erzeugten Richtungsdiagramm als analog zum Passieren einer Spektrallinie in dem mit einem Spektralapparat entworfenen Frequenzdiagramm.

Wir haben richtungsabhängige Wellenlänge, richtungsabhängiges Brechungsvermögen wie in der Kristalloptik sichtbarer Wellen — freilich von unvergleichlich schärferer Richtungsempfindlichkeit als dort.

Von welchem Betrag sind die Verschiebungen? Abb. 23 gibt ein Schema der Streifenlagen in einer Vergrößerung der Aufnahme Abb. 20 mit Millimeterskala. Die Verschiebung von Feld 0 bis zu Feld 2 beträgt danach 2,4 mm oder 1,7 Streifenbreite. Die Bandbreite ist auf derselben Vergrößerung 29,4 mm; dem Braggwinkel  $\alpha_0$  entspricht

1) Vgl. einen demnächst hier erscheinenden Aufsatz.

also ein Abstand von 14,7 mm. Die relative Verschiebung  $\frac{\Delta\beta}{\alpha_0}$  beträgt demnach  $\frac{2,4}{14,7} = 0,163$ . Am dünneren Kristall der Aufnahme Abb. 21 ( $D = 550 \text{ \AA}$ ), in der die Streifen in Feld ① zu dunkel sind, um noch eine Ablesung zu erlauben, erhält man von ① auf ② eine Änderung um 0,7 Streifenbreite. Die Geradlinigkeit, mit der die Interferenzstreifen nach der Änderung fortlaufen und die meist innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit geltende Konstanz ihrer Abstände  $[\varepsilon_{m_2} - \varepsilon_{m_1} = (m_2 - m_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]$  führen unmittelbar vor Augen, daß die weiteren Änderungen innerhalb eines Feldes geringfügig sind gegenüber dem Sprung, der an der Grenze stattfindet.

Der Sprung selbst beansprucht eine endliche Strecke — die „Grenze“ zeigt endliche Breite. Quer zum Band gemessen beansprucht z. B. in der (060)-Störung der Streifen der beiden unteren Kreise von Abb. 20 der Übergang 2,0 mm auf 29 mm Bandbreite — also  $\Delta\beta = 0,13 \alpha_0$ . Auf den ersten Blick erscheint dies Übergangsstück von einer Streifenlage zur anderen geradlinig, bei genauem Zusehen ist vielfach vor dem Übergang noch eine Vergrößerung der Differenz angedeutet (Skizze Abb. 23b), was dazu beiträgt, das Umknicken der Streifen in die Schräglage scharf erscheinen zu lassen. Diese zusätzlichen Wendungen verstärken die Analogie zum Verlauf der anomalen Dispersion durch eine Spektrallinie.

In der gleichen Größenordnung wie diese Breiten und die Streifenverschiebungen liegen die zahlreichen Verbiegungen und Verlagerungen von Absorptionslinien beim Durchqueren anderer Bänder (etwa Abb. 8, „a b“). Dementsprechend zeigt sich mitunter auch ein unmittelbares Umspringen der aus dem Primärfleck stammenden Reflexe selbst beim Passieren von Bandkanten. Auf Abb. 15 findet man hierzu: inmitten des rechten Randes einen Reflex, der beim Passieren einer senkrecht dazu verlaufenden Kante abbricht und jenseits verschoben wiederauftritt ( $\frac{\Delta\beta}{\alpha_0} = 0,10$ ) (man beachte, wie auch das anschließende diffuse, dem Beginn einer Kikuchilinie entsprechende Stück die Verschiebung mitmacht), ein analoges Gebilde links unterhalb b'', ferner das Abbrechen des aus a stammenden Reflexes in c'' beim Eintreten in das Paar (331) und die dazu symmetrische Erscheinung an c' beim Eintreten in (060). Falls der rechts oberhalb von c'' auftretende Streifen als Fortsetzung zu gelten hat, beträgt die Verschiebung  $\frac{\Delta\beta}{\alpha_0}$  hier nicht weniger als 190%. Weit häufiger als solche Verschiebung des Hauptreflexes ist seine Unterbrechung durch ein schräg durchtretendes Minimum. Sehr häufig treten die Streifen symmetrisch von beiden

Seiten an den Hauptreflex heran und von ihm fort ( $b'$  und  $b''$  in Abb. 15). Schneiden sich, wie in den letzten Beispielen und z. B. in der Ordnung  $+1$  auf Abb. 8, zwei wirksame Linien im Reflex, so entsteht der Eindruck einer vorübergehenden Störung in der Streifen-

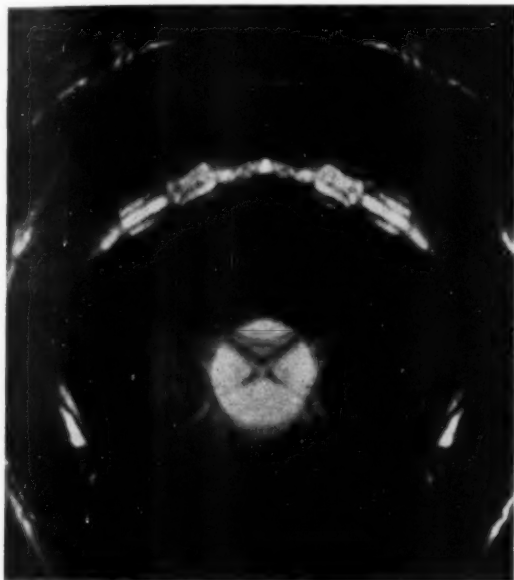


Abb. 24

lage, der besonders stark an das vorübergehende Auftreten anomaler Dispersion beim Passieren einer Spektrallinie erinnert. Man muß aber natürlich scharf zwischen den Verhältnissen innerhalb der Linie — des Totalreflexionsbereiches — und den die eben besprochene Erscheinung zusammensetzenden endgültigen Änderungen unterscheiden, die nach dem Passieren übrigbleiben. Die letzteren verhalten sich wie die dauernden Änderungen des Brechungsindex, die im Frequenzdiagramm nach dem Passieren der Eigenfrequenzen übrigbleiben und dort Schritt um Schritt vom Brechungsindex für harte Röntgenstrahlen zur Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten hinüberführen.

Abb. 24 zeigt den Einschub auf die Kreuzung der unteren Kanten von  $(3\bar{3}1)$  und  $(3\bar{3}\bar{1})$ . Die beiden einander „störenden“ Vorgänge sind völlig gleichwertig. Das Extinktionsbild im Primärfleck ist symme-

trisch. Ferner liegen die beiden Hauptreflexe auf den analogen Schnittpunkten (331) mit (060) und (060) mit (331). Neben den Vergleichen, die sich beim Drehen der Abbildung um je  $120^\circ$  ergeben, veranschaulicht die Abbildung mit den stetig auseinander rückenden Nebestreifen, daß die  $\varepsilon_m$  nicht überall ganzzahlige Mehrfache eines  $\varepsilon_1$  sein können. Wie ist  $m$  zu zählen, wenn beim Entlanggehen im Hauptreflex ein neues Minimum auftaucht und nach außen rückt? Wie wirkt, wenn schon das Passieren fremder Linien die Ausbreitung ändert, die Nähe der streifenerzeugenden Reflexlinie selbst? Durch die Erschließung größerer Winkelbereiche um die gewohnten Bragg-Richtungen mittels der Streifen wird eine Reihe verschärfter Fragen möglich.

Welchen Einfluß hat eine Änderung der Wellenlänge nach den in § 4 betrachteten Interferenzbedingungen? Man könnte erwarten, sowohl  $\varepsilon$  wie  $\alpha$  mit  $\lambda$  geändert zu sehen. Gl. (5) zeigt aber, daß für  $\varepsilon$  eine Kompensation stattfindet — die man auch geometrisch leicht einsieht — so daß eine Änderung von  $\lambda$  im selben Kristallkörper ( $d, D$ ) die Streifenbreite im selben Reflex ( $n$ ) unverändert läßt. Das ganze System muß freilich mit verändertem  $\lambda$  zur Seite rücken, denn  $\alpha_0$  wird ja verändert. Das wäre die Folge einer einfachen Änderung der Vakuumwellenlänge (der Strahlspannung  $U$ ). Hier handelt es sich indes um die im Material wirkende und obendrein, wie wir sahen, richtungsabhängige Wellenlängenänderung — es ist also der Einfluß eines richtungsabhängigen Brechungsindex zu betrachten.

Wir stellen fest, daß an den Stellen, wo die Streifen im Innern des Blendenbildes erheblich hin und her rücken, der Kreisrand keiner erkennbaren Verlagerung zeigt, die Abbildung der Blende durch das Kreuzgitter also unberührt bleibt. Dazu überlegt man: Im Material mögen den Richtungen  $\alpha'$  und  $\beta'$  die Brechungsindizes  $\mu'$  und  $\mu''$  zugehören. Dann gilt statt Gl. (1):

$$(6) \quad d(\mu' \sin \alpha' + \mu'' \sin \beta') = n\lambda.$$

Nach Snellius ist aber hier  $\mu' \sin \alpha' = \sin \alpha$ ;  $\mu'' \sin \beta' = \sin \beta$ , also ist die angeführte Gleichung identisch mit (1) — die Zuordnung der außen beobachteten Richtungen  $\alpha$  und  $\beta$  bleibt die alte. So hübsch diese Kompensation des Einflusses der Brechungsindizes ist, so bleibt sie praktisch außer Spiel, weil die  $\mu$  so nahe an 1 liegen, daß der von ihnen veranlaßte Unterschied der Richtungen in und außerhalb des Materials ohnehin unter der Grenze der Wahrnehmbarkeit bliebe.

Empfindlich ist erst die zweite Bedingung, durch die der gegen sehr große optische Weg im Blättchen ins Spiel kommt. Mit

$D = 1000 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$  ist  $D = 20000 \lambda$ . Eine Änderung des Brechungsvermögens um  $1/20000$  gibt also eine Änderung des optischen Weges um eine Wellenlänge oder eine Verschiebung des von der Strahlneigung bestimmten Streifensystems um eine Streifenbreite. Von dieser Größenordnung sind aber tatsächlich die Differenzen der Brechungsindizes gegen die 1 — zu einem inneren Potential  $V_i = 10 \text{ Volt}$  und einer Strahlspannung  $U = 45000 \text{ Volt}$  gehört  $\mu - 1 = \frac{1}{2} \frac{V_i}{U} \sim 10^{-4}$ . In dieser Größenordnung also können auch die Änderungen des  $\mu$  mit der Richtung liegen, um die es hier geht.

Rechnerisch verfolgt, ergibt der Gl. (2) entsprechende Ansatz

$$(7) \quad D (\mu' \cos \alpha' - \mu'' \cos \beta') = m \lambda$$

mit den oben benutzten Kürzungen für kleine Winkel:

$$(8) \quad \frac{\beta'^2}{\mu''} - \frac{\alpha'^2}{\mu'} = 2 \left\{ m \frac{\lambda}{D} + (\mu'' - \mu') \right\}.$$

Links können  $\mu'$  und  $\mu''$ , die nur um etwa  $10^{-4}$  von der Einheit abweichen,  $= 1$  gesetzt werden, so daß wieder  $2 \alpha_0 \cdot 2\varepsilon$  resultiert und man statt Gl. (3) erhält:

$$(9) \quad \alpha_0 \cdot \varepsilon = m \cdot \frac{\lambda}{2D} + \frac{1}{2} (\mu'' - \mu').$$

Rechts sind beide Terme, wie oben überlegt, von gleicher Größenordnung — eine Differenz in den  $V_i$  von einigen Volt entspricht also einer Änderung von  $m$  um eine Einheit

$$\mu'' - \mu' = \frac{1}{2U} (V_i'' - V_i') = \frac{\lambda}{D}.$$

Danach gehört in Aufnahme Abb. 20 mit  $\lambda = 0,06 \text{ \AA}$ ,  $D = 900 \text{ \AA}$  zur Verschiebung um eine Streifenbreite eine Änderung des inneren Potentials um

$$V_i'' - V_i' = 2U \frac{\lambda}{D} = \frac{9 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-2}}{9 \cdot 10^2} = 6 \text{ Volt}.$$

Die Verschiebung von einem Feld aufs nächste entspricht also  $6,0 \cdot 0,85 = 5 \text{ Volt}$ . Der Anschluß an die gewohnten Potentialangaben bedeutet freilich nur die Angabe einer Maßzahl, — schon die Tatsache der Richtungsabhängigkeit zeigt, daß der Potentialbegriff auf diese von der Koppelung verschiedener Strahlwege bestimmten Erscheinungen nicht eigentlich anwendbar ist. Der Bau von Gl. (9) läßt erkennen, daß sie geeignet ist, Beobachtetes darzustellen. So bedeutet ein Wechsel im Wert der  $\mu$  längs eines Reflexes äquidistantes Hin- und Herrücken der Streifen, ein Verschwinden des zweiten Terms bedeutet, daß das  $m$ -te Minimum beim  $m$ -fachen  $\varepsilon$  wie das erste liegt. Doch soll dies erst an Hand von vollständigerem Material besprochen werden.

Das Verhältnis der Plattendicke zur Wellenlänge entspricht dem in einem hochauflösenden Interferenzspektroskop, etwa der Platte eines Stufengitters. Hier ist es aber eine Eigenschaft des Materials, der richtungsabhängige Brechungsindex, die mittels des großen optischen Weges eine empfindliche Beobachtung erfährt, nicht wie dort die Wellenlänge des Lichtes. Es ist beachtenswert, daß das atomistisch aufgebaute Glimmerblättchen in dieser Weise für eine Wellenlänge, die um reichlich eine Zehnerpotenz kleiner ist als der kürzeste Atomabstand, als planparallele Platte arbeitet.

### 8. Zur Statistik

Zum Abschluß berühren wir noch einmal die Frage nach der endgültigen Intensitätsverteilung zwischen den Richtungen, von der wir ausgingen. Zunächst ist zu erwähnen, daß sich schon innerhalb der Sekundärkegel vielfach eine stärkere Intensität der Bildteile geltend macht, die innerhalb der im Kikuchibild bevorzugten Bänder liegen. So fallen die Bereiche „ $\odot$ “ in den Aufnahmen 20 und 21, die außerhalb beider Bänder liegen, durch ihre Dunkelheit auf — man hat den Eindruck, daß sie schon im Elementarprozeß weniger bekommen, als die innerhalb der Bänder liegenden Teile des Interferenzbilds. Im Kikuchibild ist dann, während die statistische Wiederholung die Einzelheiten der Elementarvorgänge verschleierte, dieser gemeinsame Zug erhalten.

Wir sehen jetzt klarer über das Zustandekommen der üblichen, in dicken Schichten entstandenen Kikuchibilder. Die gewohnte Darstellung tut so, als breite sich das Kathodenstrahlbündel mittels vieler kleiner Einzelstreuungen zunächst gleichförmig aus, worauf dann, wenn erst einmal eine stetige Gesamtheit von Richtungen vorhanden ist, die vom Gitter diktierte selektive Reflexion beachtet wird. Wir sahen, daß im Gegenteil die Gitterbeugung von Anfang an im Vordergrund steht und erst ganz langsam sich daneben der stetige Untergrund bildet, in dem sich dann die Bänder auch außerhalb des unmittelbar beleuchteten Kreises abzeichnen. Die Interferenzstreifen zeigen, daß Prozesse, die unmittelbar mit der Gitterbeugung zu tun haben, früh und intensiv Energie neben die strengen Reflexlagen steuern. Sie sind also bei der Ausbildung des Untergrunds neben den unelastischen Vorgängen, die die Kohärenz nicht aufrecht erhalten, zu beachten. Was das planparallele (eindimensional begrenzte) Blättchen in scharfer Zeichnung vor Augen führt, muß analog durch die allseitige Begrenzung jedes Mosaikkorns hervorgerufen werden. Auch Elektronen, die nicht in einer nach dem primitiven Bild spiegelungsfähigen Richtung herankommen, werden, wie wir ausführlich zeigten,

im b  
ba  
Ein  
genü  
auch  
bei d  
ebene  
(Abb.  
Strah  
näher

Abb. 20

Kürze  
treten  
hervor  
am En  
führt.  
faktor)  
tronen  
also Q  
Impuls  
Parallel  
eines re  
vorstell  
Zonen  
gegeben  
wiederh

Im  
Zusätze  
eingetra  
eine W

1) A  
2) B  
Impulses,  
3) A



im begrenzten Kristallkörper abgelenkt — um Beträge, die vom Gitterbau mitbestimmt sind — in Vorgängen, die die Kohärenz erhalten. Ein paralleles Bündel, das beim Einschießen keiner Braggbedingung genügt, muß sich also in einem Realkristall allmählich ausbreiten, auch wenn es keine inkohärenten Vorgänge gäbe.

Die früher<sup>1)</sup> benutzte Konstruktion im Raum der Strahlvektoren, bei der die Schnitte einer festen Kugel mit einem System von Hilfsebenen das vollständige Reflexsystem des Gitters ergeben, zeigt (Abb. 25), daß das Bild hier infolge der überaus großen Länge der Strahlvektoren<sup>2)</sup> einem ebenen Schnitt durch die Hilfsebenen noch näher kommt als bei Röntgenstrahlen. Da die Intensität wegen der

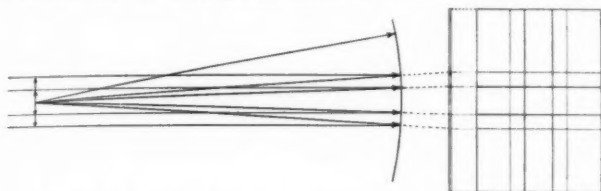


Abb. 25. Der Schnitt durch die Hilfsebenen im Impulsraum und das Kikuchibild

Kürze des  $\lambda$  außerordentlich schnell mit dem Winkel abnimmt, treten am stärksten die Spuren der zur Bildebene senkrechten Ebenen hervor. Deren Lage aber bleibt dieselbe, wenn man den Schnitt statt am Ende des langen Strahlvektors am Anfang durch den Nullpunkt führt. Dort bilden aber diese Ebenen (bis auf einen etwaigen Maßfaktor) die Wände der Brillouinzonen, in denen sich die freien Elektronen des Festkörpers zu vertragen haben<sup>3)</sup>. Das Kikuchibild enthält also Querschnitte der Brillouinzonen, projiziert mittels der langen Impulsvektoren der schnellen Kathodenstrahlen, die nahezu eine Parallelprojektion ergeben. Die zentralen Bänder des Kikuchibildes eines reinen Würfelgitters, wie es das in Abb. 2 benutzte KCl praktisch vorstellt, stimmen daher völlig mit dem bekannten Beispielfall der Zonen eines ebenen Quadratgitters überein, den schon Brillouin gegeben hat und den man in zusammenfassenden Darstellungen wiederholt findet. In Abb. 26 ist er links angedeutet.

Im Streuvorgang erhält der ursprünglich einheitliche Strahlvektor Zusätze, so daß sich, wenn alle Teilnehmer des Bündels in ein Bild eingetragen werden, um das Ende des ursprünglichen Vektorpfeils eine Wolke neuer Pfeilenden gebildet hat (Abb. 26). Soweit die

1) Ann. d. Phys. [5] 25, S. 512. 1936.

2) Bei 45 kV ist der Impuls etwa das 100fache des niedrigsten gittereigenen Impulses, der einer Energie von einigen eV entspricht.

3) A. a. O., Erg. d. exakten Naturw. XVI. S. 309.

Streuung kohärent ist, sind die Zusatzpfeile vom Bau des streuenden Körpers bestimmt — aus Anteilen, die vom Gitter und solchen, die von den Abmessungen des Körpers bestimmt sind, zusammengesetzt. Die Wolke baut sich also aus den gleichen Punkten auf, wie die stationäre Verteilung um den Nullpunkt, mit der die Sommerfeldsche Behandlung der „freien“ Elektronen des Festkörpers einsetzt. Die Wellenmechanik des Festkörpers betrachtet, wie in jener Wolke um den Nullpunkt die Dichte der Verteilung von der Lage zu den Hilfsebenen, den Wänden der Brillouinzonen, modifiziert wird. Im Kikuchibild andererseits werden, wie anfangs betrachtet, gerade die zentralen

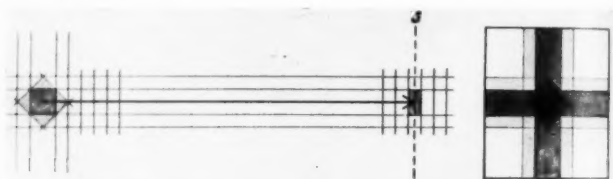


Abb. 26. „Freie“ Elektronen und gestreuter schneller Strahl

Bänder nur vermöge verschieden dichter Beschickung mit Elektronen überhaupt sichtbar. Noch feiner erinnert die Auffüllung der Spitzen zwischen Kanten verschiedener Indizierung, wie Abb. 2 sie gut zeigt, an die Tatsache, daß gerade dieselben Bereiche in den höheren Brillouinzonen als statistisch zusammengehörig erscheinen. Die Beziehung der Beugungsvorgänge schneller Elektronen zu den Bedingungen, unter denen die dem Festkörper eigenen Elektronen stehen, verdient nicht nur in den geometrischen, sondern auch in den statistischen Zügen Aufmerksamkeit.

#### Zusammenfassung

Um die Richtungsabhängigkeit der elementaren Beugungsvorgänge zu beobachten, werden an Stelle des gewohnten fein ausgeblendeten Parallelstrahls elektronenoptisch hergestellte Elektronenbündel endlicher Öffnung eingeführt und auf sehr dünne Einkristalle angewandt. Außer den unmittelbaren Reflexen, Mehrfachreflexen und ihren Wechselwirkungen erweisen sich neu auftretende Systeme paralleler Interferenzstreifen, die von der Begrenzung des Kristallkörpers, seiner endlichen Dicke, herrühren, als fruchtbares Hilfsmittel zur Beobachtung der Ausbreitung der Elektronenwellen im Kristall.

Danzig-Langfuhr, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 19. Juli 1939)

## **Dispersion und Absorption elektrischer Wellen in Alkoholen und wäßrigen Lösungen**

**Von Karl E. Slevogt**

(Mit 16 Abbildungen)

### I. Einleitung

Wie schon Drude in seinen klassischen Arbeiten<sup>1)</sup> zeigte, weisen bestimmte Flüssigkeiten<sup>2)</sup> im Gebiet der kurzen und ultrakurzen Wellen ein Abnehmen der Dielektrizitätskonstante (DK.) auf. Dieses Verhalten ist ursächlich mit einer mehr oder weniger großen Absorption der betreffenden Wellenlänge verbunden. Drude prägte für diese Erscheinung den Ausdruck: „Anomale elektrische Dispersion und Absorption“.

Drude erklärte sich dieses Verhalten gewisser Flüssigkeiten durch Resonanzerscheinungen. Als Resonator, eventuell gedämpften, betrachtete er die Moleküle bzw. die Molekülkomplexe, die in ihrer Grundfrequenz angeregt werden.

Eine andere Erklärung gab später Debye<sup>3)</sup>. Nach ihm bestehen die Moleküle der Flüssigkeiten, die Anomalien zeigen, aus permanenten Dipolen. Unter Annahme der Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Hypothese kommt er dann zu seinen bekannten Dispersionsformeln.

Debye führt als neue, für eine Substanz charakteristische Konstante, die Relaxationszeit  $\tau$  ein.

Diese Relaxationszeit  $\tau = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a^3}{k \cdot T}$  ( $a$  = Molekülradius) ist nur noch eine Funktion der absoluten Temperatur, wobei man allerdings beachten muß, daß sich auch die Viskositätskonstante  $\eta$  mit der Temperatur ändert.

Unter Einführung der komplexen DK.

$$(1) \quad \epsilon = \epsilon' + i \cdot \epsilon''$$

lauten Debyes Formeln:

$$(2) \quad \epsilon' = n_0^2 + \frac{\frac{\epsilon'_\infty - n_0^2}{1 + \left(\frac{\epsilon'_\infty + 2}{n_0^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}}{\quad}, \quad \begin{array}{l} \epsilon'_\infty = \text{statische DK.,} \\ n_0 = \text{optischer} \\ \text{Brechungsindex,} \end{array}$$

$$(3) \quad \epsilon'' = (\epsilon'_\infty - n_0^2) \frac{\frac{\epsilon'_\infty + 2}{n_0^2 + 2} \omega \tau}{1 + \left(\frac{\epsilon'_\infty + 2}{n_0^2 + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}, \quad \begin{array}{l} \omega = \text{Kreisfrequenz,} \\ \tau = \text{Relaxationszeit.} \end{array}$$

J. Malsch und M. Wien<sup>3)</sup> führten für den Ausdruck  $\frac{\epsilon_0 + 2}{\lambda_0^2 + 2}$  die Bezeichnung  $\frac{\lambda_s}{2\pi c}$  ein.  $\lambda_s$  nannte M. Wien die Sprungwellenlänge, das ist die Wellenlänge, bei der der Lateraleil der komplexen DK. ein Maximum hat.

$$(4) \quad \lambda_s = \frac{\epsilon' + 2}{n_0^2 + 2} \tau \cdot 2\pi \cdot c = \frac{\epsilon' + 2}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot c \cdot \eta \cdot a^3}{kT}.$$

Bei

$$\lambda_0 = \lambda_s: \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon' - n_0^2}{2} = \epsilon'_{(\lambda_s)} - n_0^2 = \Delta\epsilon = \frac{S}{2}$$

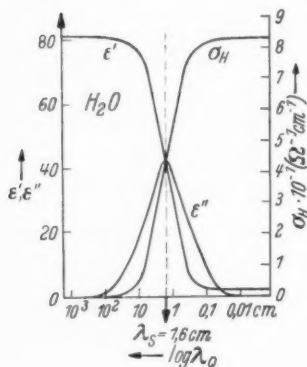


Abb. 1

$S = \epsilon'_\infty - n_0^2$  ist der sogenannte Sprung.

Wie die Relaxationszeit  $\tau$ , ist auch die Sprungwellenlänge  $\lambda_s$  nur eine Funktion der absoluten Temperatur.

Die Debye'schen Formeln schreiben sich jetzt:

$$(5) \quad \Delta\epsilon = \epsilon' - n_0^2 = S \cdot \frac{\lambda_0^2}{\lambda_0^2 + \lambda_s^2}.$$

$$(6) \quad \epsilon'' = S \cdot \frac{\lambda_0 \cdot \lambda_s}{\lambda_s^2 + \lambda_0^2}.$$

Beachtet man noch, wie später gezeigt wird, daß

$$\epsilon'' = \frac{4\pi\sigma_H}{\omega} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 60 \cdot \lambda_0 \cdot \sigma_H (\sigma_H \text{ in } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

ist, so kann man statt  $\epsilon''$  auch  $\sigma_H$  als Funktion von  $\lambda_0$  und  $\lambda_s$  ausdrücken.  $\sigma_H$  ist dabei die Hochfrequenzleitfähigkeit.

$$(7) \quad \sigma_H = \frac{S}{60} \cdot \frac{\lambda_s}{\lambda_s^2 + \lambda_0^2}.$$

Wie man leicht sieht, ist mit  $S$  und  $\lambda_s$  der ganze Dispersionsverlauf der DK. und des Dipolverlustes gegeben. Unter Annahme der Richtigkeit der Debyeschen Theorie müßte man aus Messungen der DK. bzw. des Dipolverlustes bei einer Wellenlänge den gesamten Dispersions- und Absorptionsverlauf durch Extrapolation im voraus bestimmen können.

Vorliegende Arbeit verfolgt nun den Zweck, einen experimentellen Beitrag zu liefern zu der Frage, inwieweit die Debyesche Theorie für wäßrige Lösungen bzw. Alkohole quantitativ erfüllt ist.

Von vornherein war es klar, daß zu diesem Zweck nur ganz einwandfreie Meßresultate zu verwenden sind. Daher wurde bei allen Apparaturen, insbesondere bei den Ultrakurzwellen, größter Wert auf saubere Versuchsbedingungen gelegt.

Die Messungen erstreckten sich von längsten Wellen (Hörfrequenzen) über das Gebiet der Mittel- und Kurzwellen hinweg bis in das Gebiet der Ultrakurzwellen (Dezimeterwellen bis  $\lambda_0 = 10$  cm) hinein.

Die Untersuchungen wurden an folgenden Flüssigkeiten ausgeführt:

1. Wasser,
2. Gelatine-Wasserlösung,
3. Rohrzucker-Wasserlösungen (30, 50 und 65 %),
4. Lävulose-Wasserlösung (78 %),
5. Methylalkohol,
6. Äthylalkohol,
7. Propylalkohol,
8. Butylalkohol,
9. *i*-Amylalkohol.

## II. Hörfrequenzbrücke mit übersetzter Leitfähigkeitskompensation

Bekanntlich hat Nernst<sup>4)</sup> eine Methode angegeben, die es gestattet, die DK. leitender Flüssigkeiten zu messen. Nernst kompensierte dabei die Leitfähigkeit des zu messenden Dielektrikums. Der Leitfähigkeitskompensator bestand bei ihm aus einem Flüssigkeitswiderstand.

Diese Methode wurde auch hier benutzt, wobei allerdings die Leitfähigkeit mit einem Drahtwiderstand kompensiert wurde. Um diesen Widerstand zur Vermeidung großer Selbstinduktion und Eigenkapazität möglichst klein zu halten, wurde die Brücke übersetzt, wie Abb. 2 zeigt.

$$(C_F + C_M) : C_2 = R_4 : R_3 = R_2 : R_F = \bar{u}$$

$$\bar{u} = \text{Übersetzung (1:80)}.$$

Den Wechselstrom lieferte ein Siemens-Netzanschlußschwebesumme Rel sum 28a (0—10000 Hz).

Der Flüssigkeitskondensator war ein vergoldeter Zylinderkondensator, dessen innere Elektrode durch eine konisch geschliffene Glasplatte an die äußere Elektrode angepaßt war.

Als Meßkondensator  $C_M$  wurde ein Förg-Präzisionskondensator Modell X mit linearer Eichkurve und als Vergleichskondensator  $C_2$

ein Minos-Plattenverdichter (Schott u. Gen., Jena) mit einer Kapazität von 40200 cm verwendet. Gewöhnliche Wickelblocks sind wegen des großen Belegzuleitungswiderstandes unbrauchbar.

Alle Widerstände waren möglichst kapazitäts- und selbstinduktionsarm gewickelt.

Den Meßkondensator  $C_M$  eichte ich mit Normal-DK.-Lösungen. Diese DK.-Lösungen, hier Wasser-Azetongemische, sind von J. Raum<sup>6</sup>

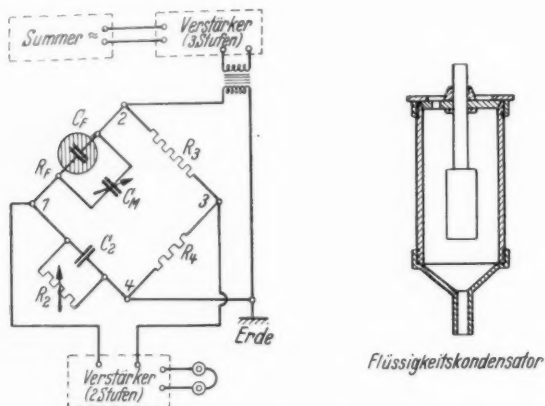


Abb. 2. Brückenordnung.

$$\bar{u} = 1:80 \quad C_F + C_M \sim 500 \text{ cm} \quad C_3 = 40200 \text{ cm} \quad R_3 \sim 800 \Omega \quad R_4 \sim 10 \Omega$$

gemessen worden. Sie dienten mir als Bezugssubstanzen. Einzelne Eichpunkte stellte ich mit DK.-Lösungen verschiedener Leitfähigkeit, aber gleicher DK. fest. Die Minimumeinstellung veränderte sich dabei nicht.

### III. Die Meßanordnung bei Mittel- und Kurzwellen

Nach anfänglichen Versuchen, die zu untersuchende Substanz in einen Resonanzkreis zu bringen und diesen auf Senderfrequenz abzustimmen, scheiterten an der Eigen- bzw. Hochfrequenzleitfähigkeit der Flüssigkeiten. Das Resonanzmaximum war zu flach und ließ keine genaue Einstellung zu.

Es wurde infolgedessen die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Kondensator gebracht, der der Schwingkreis Kapazität parallel geschaltet war. Der Schwingkreis Kondensator wurde dann so lange verstellt, bis Kreis *b* in Resonanz war. Die Resonanzeinstellung von Kreis *b* wurde mit dem Detektorkreis *c* beobachtet (Abb. 3).

Die Eichung geschah wieder, wie bei den Hörfrequenzen, mit Wasser-Azeton-Gemischen. (Die Gemische zeigen, wie die Messungen bei den Ultrakurzwellen beweisen, bis  $\lambda = 2,5$  m keine nennenswerte Dispersion.)

Eine theoretische Betrachtung zeigt, daß, um bei möglichst großer Leitfähigkeit (kleiner Widerstand  $R_c$ ) den Sender noch zum Schwingen zu bringen, die Steilheit  $S$  der Senderöhrchen so groß wie möglich gemacht werden muß. Es wurde daher von mir die damals neu auf dem Markt erscheinende Telefunkenröhre AD 1 mit der für eine Triode beachtenswerten Steilheit von 6 mA/Volt als Senderöhre verwandt.

Die Schaltung ist aus Abb. 3 zu ersehen. Die Resonanzeinstellung wurde in den Kreis  $b$  verlegt. Der Meßkondensator war ein kleiner Zylinderkondensator mit einer Luftkapazität von annähernd  $\frac{1}{2}$  cm. Die Elektroden waren auswechselbar.

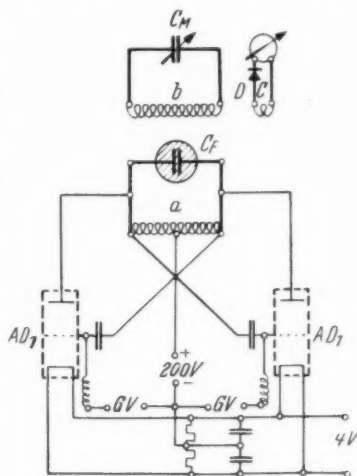


Abb. 3. Hochfrequenzapparatur

Der Fehler, der durch  $R_c$  (Leitfähigkeit der Flüssigkeit) in die Kapazitätsmessung eingeht, wurde zu

$$(8) \quad C' = C \frac{1}{1 + \frac{R_L}{R_c} + \frac{R_L}{R_i}} \approx C \left( 1 - \frac{R_L}{R_c} - \frac{R_L}{R_i} \right)$$

berechnet.

Experimentell wurde der Einfluß von verschiedenem  $R_c$  mittels KCl-Lösungen ( $\sigma = 1 - 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) untersucht. Es zeigte sich, daß bis zu oben angegebener Leitfähigkeit keine Verlagerung des Resonanzmaximums eintrat. Bei noch größerer Leitfähigkeit kam der Sender nicht mehr zum Schwingen. Man kann also sagen: Solange der Sender überhaupt noch schwingt, braucht man nach obiger Formel nicht zu korrigieren, auch wenn man die Apparatur mit Lösungen geringer Leitfähigkeit gereicht hat.

Die Wellenlänge des Senders wurde mit einem Wellenmesser von Steeg & Reuter bestimmt.

#### IV. Die Methodik der Messung der Dielektrizitätskonstanten und der Absorption bei Ultrakurzwellen

Wie Drude<sup>1)</sup> zeigte, kann man die Messung des elektrischen Brechungskoeffizienten bei Ultrakurzwellen auf eine Längenmessung zurückführen. Das Quadrat dieses gemessenen Brechungskoeffizienten  $n$  ist, vorausgesetzt, daß keine Dämpfung vorhanden ist, nach der verallgemeinerten Maxwell'schen Theorie, die DK.  $\epsilon$

$$\epsilon = n^2.$$

Hat die zu messende Substanz Eigenleitfähigkeit, ist das System also mehr oder weniger stark gedämpft, so ist, wie später noch gezeigt wird, diese Gleichung nicht mehr streng erfüllt. Außerdem

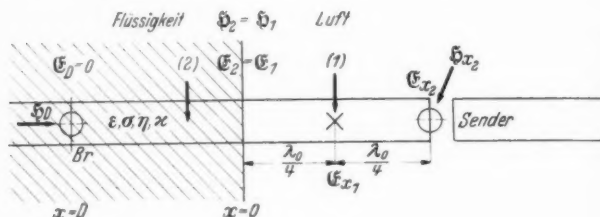


Abb. 4

mißt man bei vorhandener Dämpfung den Brechungskoeffizienten  $n$ , der als das Verhältnis aus

$$\frac{\text{Wellenlänge in Luft (streng Vakuum)}}{\text{Wellenlänge in der Flüssigkeit}} = n$$

definiert ist, nicht mehr genau, wie spätere rechnerische Überlegungen noch zeigen werden.

Schon aus diesen Überlegungen heraus erschien es dringend notwendig, die andere elektrische Konstante, die Leitfähigkeit oder Absorption, mit zu bestimmen.

Abb. 4 zeigt die nach vielen Versuchen entwickelte Meßanordnung. Dabei ist Br eine in einem konzentrischen Rohrsystem verschiebbare Reflexionsbrücke. Dieselbe enthält zur Messung der magnetischen Feldstärke  $\mathfrak{H}_D$  an der Stelle  $x = D$  ein Thermokreuz. Bei  $x_2 = -\frac{\lambda_0}{4}$  wird außerdem noch die magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}_{x_2}$  mit einem zweiten Thermokreuz gemessen. Die funktionale Abhängigkeit der gemessenen Galvanometerauslässe von der Brückenverschiebung ist für die beiden Meßstellen durch folgende Formeln gegeben:



$$(9) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = (n^2 + \kappa^2) \cdot \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \cdot \frac{\mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \cos^2(k_0 n D)}{\mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \sin^2(k_0 n D)},$$

$$(10) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_D}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = (n^2 + \kappa^2) \cdot \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \cdot \frac{1}{\mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \sin^2(k_0 n D)}.$$

Dabei ist:

$\mathfrak{E}_{x_2}$  = die vom Sender induzierte elektrische Feldstärke,

$n$  = elektrischer Brechungskoeffizient,

$\kappa$  = Absorptionskoeffizient,

$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  = Wellenzahl.

Das Verhältnis dieser beiden Funktionen ergibt eine neue Kurve, die ich „Verhältniskurve“ nennen will.

$$(11) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{H}_D} \right|^2 = \mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \cos^2(k_0 n D).$$

Diese Formel wurde zur Auswertung der experimentell ermittelten Kurven verwendet. Eine Auswertung der Einzelkurven

$$\left( \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 \quad \text{und} \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_D}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 \right)$$

war infolge des Schwankens der induzierten Feldstärke  $\mathfrak{E}_{x_2}$  bei Brückenverschiebung (mehr oder weniger großer Energieentzug vom Sender) nicht möglich.

Bevor nun näher auf den experimentellen Aufbau der Methode eingegangen wird, sei noch auf einige Fehlerquellen kurz hingewiesen\*).

#### Die Verstimmung des Luftdrahtsystems

Bis jetzt habe ich immer vorausgesetzt, daß das Luftdrahtsystem abgestimmt sei, d. h. ein Vielfaches von  $\lambda_0/2$  lang ist. Im folgenden soll nun der Einfluß einer Verstimmung untersucht werden. Es

muß also  $\left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2$  und  $\left| \frac{\mathfrak{H}_D}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2$  für  $x_2 \neq \frac{\lambda_0}{2}$  berechnet werden.

\*) Mißt man an der Stelle  $x_1 = -\frac{\lambda_0}{4}$  die elektrische Feldstärke  $\mathfrak{E}_{x_1}$ , so hat die berechnete Funktion dasselbe Aussehen wie Formel (9)

$$\left| \frac{\mathfrak{E}_{x_1}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = (n^2 + \kappa^2) \cdot \frac{\mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \cos^2(k_0 n D)}{\mathfrak{S} \sin^2(k_0 \kappa D) + \sin^2(k_0 n D)}.$$

Man kann also auch das Verhältnis  $\left| \frac{\mathfrak{E}_{x_1}}{\mathfrak{H}_D} \right|^2$  zur Auswertung bilden (vgl. später Abb. 8).

Formeln (9) und (10) gehen dann nach einiger Umformung über in\*):

$$(12) \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_1}}{\mathfrak{E}_{x_1}} \right|^2 = \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \frac{(n^2 + x^2) (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \cos^2 \alpha + (\sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha) \sin^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot (x \cdot \sin \alpha \cos \alpha + n \sin \alpha \cos \alpha)}{(n^2 + x^2) (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \sin^2 \alpha + (\sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha) \cos^2 \alpha + 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot (x \cdot \sin \alpha \cos \alpha + n \sin \alpha \cos \alpha)}$$

und

$$(13) \left| \frac{\mathfrak{H}_{D_1}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \frac{(n^2 + x^2)}{(n^2 + x^2) (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \sin^2 \alpha + (\sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha) \cos^2 \alpha + 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot (x \cdot \sin \alpha \cos \alpha + n \sin \alpha \cos \alpha)}$$

Die Verhältnisfunktion erhält dann folgende Form:

$$(14) \left\{ \frac{\mathfrak{H}_{x_1}}{\mathfrak{H}_{D_1}} \right\}^2 = \frac{1}{n^2 + x^2} [(n^2 + x^2) (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \cos^2 \alpha + (\sin^2 \alpha + \sin^2 \alpha) \sin^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot (x \cdot \sin \alpha \cos \alpha + n \sin \alpha \cos \alpha)].$$

#### Diskussion der Formel bei Verstimmung des Luftsystemes

Um die Funktionen (12), (13) und (14) diskutieren zu können, berechne ich einen bestimmten Fall. Abb. 5 zeigt die Kurven für

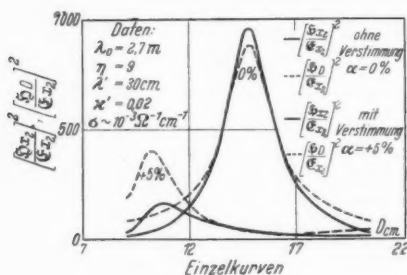


Abb. 5

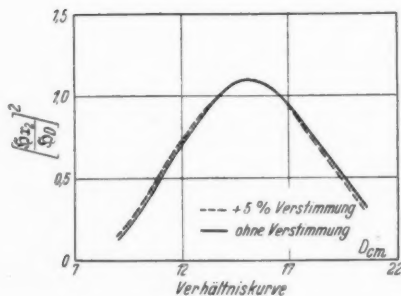


Abb. 6

eine Verstimmung von  $0\%$  und eine solche von  $5\%$ . Man sieht bemerkenswerterweise, daß sich das Maximum in der Flüssigkeit um fast genau  $(2/3)$  soviel verschiebt, wie die Verstimmung auf dem Luftdraht beträgt. Gleichzeitig mit der Verschiebung ändert sich bei Dämpfung aber auch die Intensität der Maximausschläge erheblich, wie man aus der graphischen Darstellung erkennen kann. Wie weitere

\*) Die Argumente sind bei den hyperbolischen Funktionen:

$$k_0 \cdot x \cdot D$$

und den trigonometrischen:

$$k_0 \cdot n \cdot D,$$

$$\alpha = k_0 \cdot x_1.$$

Betrachtungen zeigten, wäre die richtige Einstellung danach dort, wo die Intensität ein Maximum hat. (Immer vorausgesetzt, daß  $\mathfrak{E}_{x_2}$  konstant ist!) Das Luftsystem wäre dann genau auf ein Vielfaches von  $\lambda_0/2$  abgestimmt.

Als wichtigstes Ergebnis folgt aber, daß die Verstimmung auf die Verhältniskurve fast überhaupt keinen Einfluß hat (Abb. 6). Sowohl die Lage der Maxima als auch die Verhältnismerte ändern sich kaum merklich.

Auch dieses Beispiel zeigt wieder, wie wenig die Verhältnisformel von solchen Einflüssen abhängt, die die Formeln schon stark entstellen, welche noch Funktionen von  $\mathfrak{E}_{x_2}$  sind.

#### Berücksichtigung der Dämpfung des Luftdrahtes

Bei allen bisherigen Betrachtungen war auch immer vorausgesetzt, daß das Luftdrahtsystem keine Dämpfung hat. Berücksichtigt man diese, natürlich vorhandene, zusätzliche Dämpfung, so ergeben sich, wie sich leicht zeigen läßt, folgende Formeln (Luftsystem wieder abgestimmt!)\*):

$$(15) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \frac{(n^2 + \kappa^2) (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'^2 + (\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2) \mathfrak{E} \sin'^2 + 2 \mathfrak{E} \sin' \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}' (n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos)}{(n^2 + \kappa^2) (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) \mathfrak{E} \sin'^2 + (\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'^2 + 2 \mathfrak{E} \sin' \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}' (n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos)}$$

$$(16) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_D}{\mathfrak{E}_{x_2}} \right|^2 = \left( \frac{k_0}{\omega \mu} \right)^2 \frac{n^2 + \kappa^2}{(n^2 + \kappa^2) (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) \mathfrak{E} \sin'^2 + (\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'^2 + 2 \mathfrak{E} \sin' \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}' (n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos)}$$

$$(17) \quad \left\{ \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{H}_D} \right|^2 = \frac{1}{n^2 + \kappa^2} [(n^2 + \kappa^2) (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'^2 + (\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2) \mathfrak{E} \sin'^2 + 2 \mathfrak{E} \sin' \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}' (n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos)] \right.$$

Da die Luftdrahtdämpfung sicher nicht groß ist, kann man  $\mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'(\cdot) \cong 1$  und  $\mathfrak{E} \sin'(\cdot) \cong m \pi \kappa_L$  setzen

$$(18) \quad \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{H}_D} \right|^2 = (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) + (\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2) \frac{m^2 \pi^2 \kappa_L^2}{n^2 + \kappa^2} + \frac{2 m \pi \kappa_L}{n^2 + \kappa^2} (n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos),$$

$$(19) \quad \left\{ \left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{H}_D} \right|^2 = (\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2) \cdot \left( 1 + \left[ \frac{\mathfrak{E} \sin^2 + \sin^2}{\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2} \cdot \frac{m^2 \pi^2 \kappa_L^2}{n^2 + \kappa^2} + \frac{2 m \pi \kappa_L}{n^2 + \kappa^2} \cdot \frac{n \mathfrak{E} \sin \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f} - \kappa \sin \cos}{\mathfrak{E} \sin^2 + \cos^2} \right] \right) \right.$$

\*) Argument von  $\mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{f}'$  und  $\mathfrak{E} \sin'$ :

$$m \pi \kappa_L,$$

$m$  = Anzahl der Halbwellen, die das Luftsystem lang ist.

100 { } ist dann der prozentuale Fehler, den man infolge der Luftdrahtdämpfung bei einer Messung macht.

Im folgenden ist die Luftdrahtdämpfung unberücksichtigt geblieben, da der durch sie verursachte Fehler in der allgemeinen Fehlergrenze liegt.

#### Einfluß der Dämpfung auf die Verkürzung der Wellen in der Flüssigkeit

Bis jetzt wurde immer zur leichteren Diskussion der errechneten Gleichungen angenommen, daß die Maxima bei  $m \cdot \frac{\lambda'}{2}$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ) und die Minima bei  $a \frac{\lambda'}{4}$  ( $a = 1, 3, 5, \dots$ ) liegen. Dies ist streng nur beim Isolator erfüllt. Bei Dämpfung verschieben sich die Maxima und Minima. Da zur experimentellen Auswertung die Größe dieser Verschiebung als Funktion der Dämpfung usw. bekannt sein muß, wenn man nicht befürchten will beträchtliche Fehler zu machen, soll hier diese Korrektur berechnet werden.

Durch eine Extremabetrachtung der Funktion  $\left| \frac{\mathfrak{H}_{x_2}}{\mathfrak{G}_{x_2}} \right|^2$  gelangt man zu folgender Gleichung:

$$k_0 x \cdot \sin(2k_0 x D) \cdot \cos(2k_0 n D) + k_0 n \cdot \cos(2k_0 x D) \cdot \sin(2k_0 n D) = 0$$

oder:

$$\frac{x}{n} = - \frac{\operatorname{tg}(2k_0 n D)}{\operatorname{tg}(2k_0 x D)}.$$

Ohne Dämpfung liegen die Wellen bei  $D = m \frac{\lambda'}{2}$  (Maxima). Mit Dämpfung mögen sie an der Stelle  $D = m \frac{\lambda'}{2} (1 - x)$  liegen.  $100 \cdot x$  ist dann der Fehler in Prozenten, den man bei Messung von  $\lambda'$  macht.

Es ergibt sich schließlich:

$$(20) \quad \left| \begin{aligned} 4\pi m \cdot x &= \left( \frac{n}{x} + \frac{x}{n} \right) \operatorname{Etg} \left( 2\pi m \frac{x}{n} \right) \\ &\quad - \sqrt{\left( \frac{n}{x} + \frac{x}{n} \right)^2 \operatorname{Etg}^2 \left( 2\pi m \frac{x}{n} \right) - 4}. \end{aligned} \right.$$

$100x$  stellt also hierbei die Verkürzung der Strecke in Prozenten dar.

Da das erste Maximum in der Flüssigkeit an unsicherer Stelle liegt (Brückenverkürzung, nicht vollständige Abstimmung), ist es zweckdienlicher, die Differenz zwischen zwei in der Flüssigkeit gemessenen Maxima als Bestimmungslänge für  $n$  aufzufassen. Das erste Maximum liegt an der Stelle:

$$D^{(1)} = 1 \cdot \frac{\lambda'}{2} (1 - x_1).$$

Und das zweite Maximum wird an der Stelle

$$D^{(II)} = 2 \frac{k'}{2} (1 - x_2)$$

liegen. Allgemein:

$$D^{(n)} = n \frac{k'}{2} (1 - x_n).$$

Wie man nun aus Formel (20) ersieht, wird  $x_2 \sim \frac{1}{2} x_1$ , so daß  $D^{(II)} - D^{(I)} \cong \frac{k'}{2}$  wird. Man braucht also bei den Differenzbestimmungen kaum zu korrigieren. Allgemein:

$$(21) \quad D^{(n)} - D^{(I)} = (n - 1) \frac{k'}{2} \left( 1 - \frac{n}{n-1} x_n + \frac{x_1}{n-1} \right).$$

### Beschreibung der Meßanordnungen bei Ultrakurzwellen

#### 1. Die Verhältnismethode ( $\lambda_0 = 60$ cm und $\lambda_0 = 250$ cm)

Wie schon die theoretischen Überlegungen zeigten, mißt man bei dieser Methode die magnetische Feldstärke, die immer gleich dem Strom gesetzt wird, an zwei verschiedenen Stellen des Systemes.

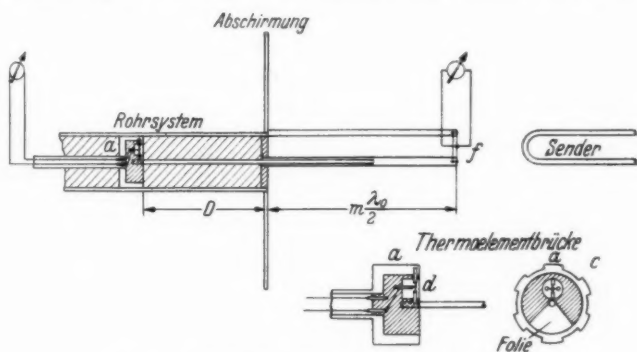


Abb. 7. Verhältnismethode bei  $\lambda_0 = 60-250$  cm

Eine dieser Stellen war die metallische Reflexionsbrücke in der Flüssigkeit. Der Konstruktion dieser Brücke wurde daher das größte Augenmerk geschenkt. Abb. 7 zeigt diese Brücke in der Form, wie sie für Messungen bei  $\lambda_0 = 2-3$  m und  $\lambda_0 = 60$  cm verwandt wurde. Das Gehäuse  $a$  war in einem konzentrischen Rohrsystem durch die Schubstange  $g$  verschiebbar angeordnet. Der Innenleiter dieses konzentrischen Rohrsystemes mündete in dem Gehäuse der Brücke isoliert befestigt ein (abgebrochenes Lechersystem). Dieser mittlere Lecherdraht schob sich beim Verschieben der Brücke posaunenartig

in den einen Luftdraht ein. Das Thermokreuz  $c$  stellt das Meßsystem dieser Brücke dar. Es wurde aus einem Eisen- und einem Konstantandraht gebildet. Das Gehäuse wurde durch eine Glimmerscheibe  $d$  gegen die Flüssigkeit abgedichtet. Ein außen auf der Stirnfläche des Gehäuses angebrachter Kupferfoliensektor sorgte für gute Reflexion der Wellen (wichtig, da sonst Phasenverschiebung). Aus Abb. 7 ist die Gesamtanordnung der Apparatur zu entnehmen. Das vordere Meßsystem  $f$  ist ebenfalls ein Thermokreuz (Fe- und Konstantandraht). Die Abschirmung sorgte dafür, daß die Apparatur beim Verschieben der Brücke handunempfindlich war. Als Sender diente bei  $\lambda_0 = 2-3$  m eine Gegentaktanordnung von zwei RS 245<sup>11</sup> und bei  $\lambda_0 = 60$  cm ein Vierschlitz-Habannengenerator.

## 2. Verhältnismethode bei $\lambda_0 = 10$ cm und $\lambda_0 = 16$ cm

Bei diesen kurzen Wellen wurde das konzentrische Rohrsystem aus mechanischen Gründen verlassen. Den Flüssigkeitsbehälter bildete jetzt ein Glasrohr von 4,5 cm Durchmesser (Abb. 8). Die Brücke bestand aus einem Hartgummigehäuse, in dem das Lechersystem einmündete. Dieses Lechersystem schob sich beim Verschieben der Brücke in das Luftsystem ein. Eine Cu-Folie sorgte wieder für einwandfreie Reflexion. Alles übrige ist aus der Abb. 8 zu entnehmen.

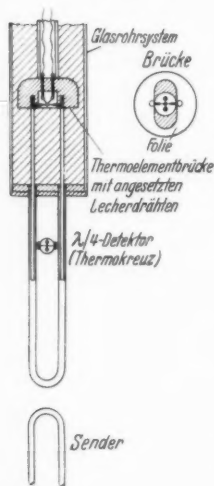


Abb. 8. Verhältnismethode bei  $\lambda_0 = 10-16$  cm

ausbildung auf den Galvanometerleitungen usw. Das „abgebrochene Lechersystem“ ersetzte mir nun zusammen mit der Thermoelementbrücke die metallische Reflexionsbrücke und schuf so wohl definierte Versuchsbedingungen.

Es sei hier nur noch auf das schon oben erwähnte sogenannte „abgebrochene Lechersystem“ eingegangen. Die Reflexionsbrücke konnte, da auch Energie zum hinteren Thermoelement gelangen mußte, nicht so gebaut werden, daß vollständige Reflexion eintrat. Bei durchgehendem Lechersystem zeigten sich daher bei meinen Versuchen unerquickliche Erscheinungen wie Abhängigkeit der Lage der Maxima bzw. Minima von der Flüssigkeitsschicht hinter der Brücke, Wellen-



Kurve  
der F  
mit v  
Kurve

Als Sender bei  $\lambda_0 = 10$  cm und  $\lambda_0 = 16$  cm wurde ein Zweischlitz-Habannengenerator von ungefähr 1 Watt Hochfrequenzleistung verwandt. Die Luftwellenlänge der verschiedenen Sender wurde immer mit einem besonderen Lechersystem gemessen. Im folgenden soll nun der Gang einer Messung mit der eben beschriebenen Verhältnismethode aufgezeigt werden.

### 3. Der Gang einer Messung

Bevor ich den Gang einer Messung selbst an einem Beispiel zeige, sei kurz auf die drei beigefügten, experimentell ermittelten

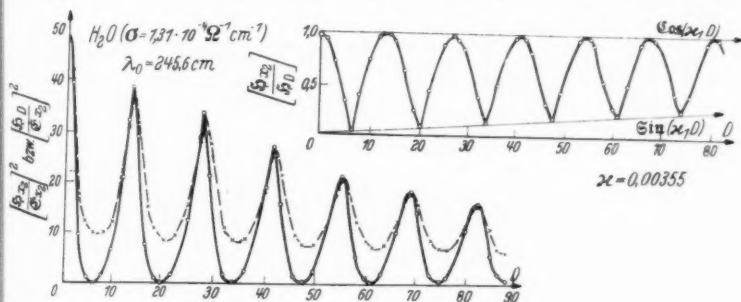


Abb. 9

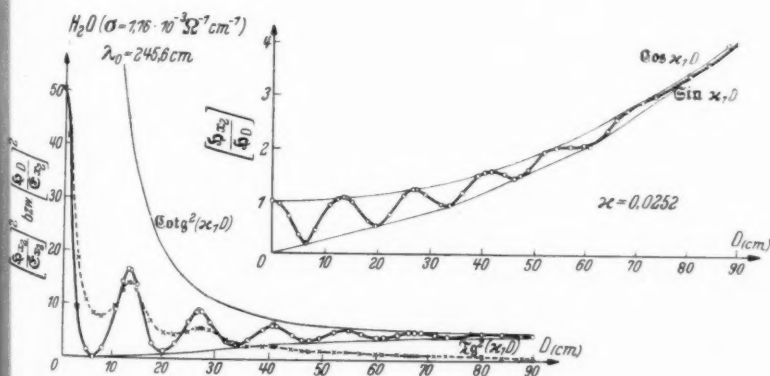


Abb. 10

Kurven hingewiesen (Abb. 9—11). In den Kurven ist der Verlauf der Feldstärke als Funktion der Brückenverschiebung  $D$  für Wasser mit verschiedener Leitfähigkeit wiedergegeben. Die ausgezogene Kurve bedeutet die Anzeige des vorderen Thermokreuzes und die

gestrichelte Kurve die Anzeige des Thermokreuzes, das sich in der Thermoelementbrücke befindet. Außerdem ist in den drei Abbildungen noch jeweils die aus den beiden Einzelkurven berechnete Verhältniskurve eingezeichnet.

Man sieht schon rein qualitativ, wie sich die Dämpfung auf den Verlauf der Einzelkurven sowie die Verhältniskurve auswirkt. Bei Kurve Abb. 10 wurde aus dem experimentell bestimmten  $x_1'$  noch die  $\zeta\eta^2$ -Kurve (Ort der Max.) sowie die  $\zeta\eta^2$ -Kurve (Ort der Min.)

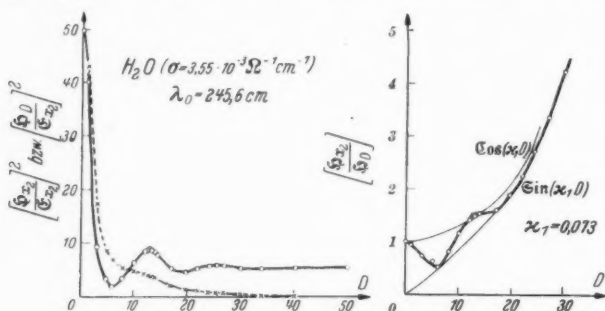


Abb. 11

berechnet und eingezeichnet. Deutlich zeigt sich die Verzerrung der Funktion  $\left| \frac{dU}{dx_2} \right|^2$  gegenüber der theoretischen Kurve, und zwar um so mehr, je größer die Amplituden von  $\left| \frac{dU}{dx_2} \right|^2$  sind. Diese Verzerrung ist in erster Linie auf die schwankende EMK. zurückzuführen.

### Meßprotokoll

#### Erläuterung zum nebenstehenden Meßprotokoll

1. Die Galvanometerausschläge  $Th_1$  und  $Th_2$  wurden nach dem Tangensgesetz korrigiert.

2. Da das vordere Thermoelement noch einen kleinen Ballastauschlag, der vom Sender direkt auf die Galvanometerleitungen des Thermokreuzes induziert wurde, anzeigte, mußte dieser ermittelt werden. Eine Kurzschlußbrücke bei  $\lambda_0/4$  auf dem Luftsystem ergab dann:  $Th_{1 \text{ Ballast}}$ .

3. Ferner mußten die Funktionen  $\left| \frac{dU}{dx_2} \right|^2$  und  $\left| \frac{dU}{dx_1} \right|^2$  auf denselben Maßstab gebracht werden. Zur Festlegung dieses Maßstabes oder Moduls kann man zwei Wege einschlagen:



$$\text{H}_2\text{O} (\sigma_{\text{L}} = 1,16 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}); \lambda_{\text{L}} = 245,6 \text{ cm}; t = 18,6^\circ \text{C};$$

$$\text{Th}_1 \text{ Ballast} = 12 \text{ Skt.}; \text{Th}_2 \text{ Null} = 14 \text{ Skt.}$$

Extrema	D mm	Th <sub>1</sub>	Th <sub>2</sub>	Th <sub>2</sub> korr.	Th <sub>1</sub> korr.	Th <sub>2</sub> maßst.	$\sqrt{\frac{\text{Th}_1 \text{ korr.}}{\text{Th}_2 \text{ maßst.}}}$	$\alpha'$	Bemerk.
Min.	63	15	81	66	3	83,5	0,189	(0,0300)	
Max.	138	180	132,5	117	166	148	1,059	0,0253	
Min.	198	26	54	40	14	50,6	0,525	0,0255	
Max.	274	100	60	46	87	58,2	1,225	0,0252	
Min.	336	38	37	23	26	29,1	0,945	0,0250	
Max.	410	75	33	19	62	24,6	1,585	0,0252	
Min.	460	48	27	13	36	16,4	1,480	0,0257	
Max.	541,5	66	24	10	54	12,6	2,065	0,0251	
Min.	606	51	21	7	39	8,9	2,090	0,0245	
Max.	670	62	19	5	50	6,3	2,815	0,0253	
Min.	736	54	17,5	3,5	42	4,4	3,090	0,0251	

Max. oder Min.	Stellung der Thermolementbrücke im Rohrsystem	Ausschlag des vorderen Thermokreuzes Th <sub>1</sub>	Ausschlag des hinteren Thermokreuzes (Thermolementbrücke), Th <sub>2</sub>	Th <sub>2</sub> - Th <sub>3</sub> Null = Th <sub>3</sub> korr. Nullpunktskorrektur	Th <sub>1</sub> - Th <sub>1</sub> Ballast = Th <sub>1</sub> korr. Ballastausschlag abgezogen	Th <sub>2</sub> maßst. = Th <sub>3</sub> korr. × Modul. Th <sub>2</sub> auf denselben Maßstab wie Th <sub>1</sub> gebracht	$\sqrt{\frac{\text{Th}_1 \text{ korr.}}{\text{Th}_2 \text{ maßst.}}} = \frac{\varrho(\alpha' D) (\text{Min.})}{\varrho(\alpha' D) (\text{Max.})}$	$\alpha' = \frac{1}{D} \varrho(\alpha' D) \left( \sqrt{\frac{\text{Th}_1 \text{ korr.}}{\text{Th}_2 \text{ maßst.}}} \right), (\text{Min.})$ $\alpha' = \frac{1}{D} \varrho(\alpha' D) \left( \sqrt{\frac{\text{Th}_1 \text{ korr.}}{\text{Th}_2 \text{ maßst.}}} \right), (\text{Max.})$	Modul = 1,264
----------------	--	---	---	---	---	---	---	--	---------------

a) Mit einer Flüssigkeit geringer Dämpfung, aber mit derselben DK. wie die zu messende Flüssigkeit, stellt man die Ausschläge Th<sub>1</sub> und Th<sub>2</sub> beim 1. Maximum fest. Nach Korrektur derselben ergibt sich durch Quotientenbildung der beiden Ausschläge (da der  $\varrho(\alpha')$  eines kleinen Argumentes annähernd gleich eins ist) der Modul:

$$\frac{\text{Th}_1 \text{ korr.}}{\text{Th}_2 \text{ korr.}} = \text{Modul oder Maßstab.}$$

b) Durch sukzessive Approximation.

Man setzt zuerst willkürlich den Ausschlag von Th<sub>1</sub> korr. und Th<sub>2</sub> korr. des ersten Maximums einander gleich. Diese Gleichsetzung ergibt einen, allerdings noch mit einem Fehler behafteten, Modul. Mit Hilfe dieses Moduls kann man nun aber aus einem Minimum

(bei größerem  $D$ )  $\kappa'$  annähernd bestimmen. Rückwärts kann man jetzt mit diesem  $\kappa'$  den Modul nach der Formel

$$\frac{\text{Th}_1 \text{ kor.}}{\text{Th}_2 \text{ maß.}} = \mathfrak{C} \sigma^2 (\kappa' D)$$

korrigieren.

Diesen Vorgang kann man beliebig oft wiederholen und so den Modul beliebig genau annähern.

*Die weitere Auswertung der Ergebnisse des Meßprotokolles*

$$\kappa' = 0,0252; \quad \kappa = \frac{\lambda_1}{2\pi} \kappa' = 0,986; \quad \kappa^2 = 0,975.$$

$$\lambda_3' - \lambda_1' = 410 - 138 = 272 = \lambda' = \frac{\lambda_0}{n}.$$

$$\left. \begin{array}{l} \lambda' = 272 \text{ mm} \\ \lambda_0 = 245,6 \text{ cm} \end{array} \right\} \begin{array}{l} n_t = 9,04; \quad n_t^2 = 81,7; \\ t = 18,6^\circ \text{ C.} \end{array}$$

$$\varepsilon_t' = n_t^2 - \kappa^2 = 80,7.$$

$$\sigma_t = \frac{n_t \cdot \kappa'}{60 \cdot \pi} = \frac{9,04 \times 0,0252}{60 \cdot \pi} = 1,206 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

$$\sigma_\infty = \quad \quad \quad = 1,160 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

$$\Delta \sigma = 0,046 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Aus diesen  $\Delta \sigma$  berechnet sich die Sprungwellenlänge  $\lambda_s$  zu

$$\lambda_s = 2,1 \text{ cm bei } 18,6^\circ \text{ C.}$$

### V. Herstellung der Lösungen

Die Zuckerlösungen wurden nach Gewichtsprozenten durch Lösen in Leitfähigkeitswasser bei einer Erwärmung von  $60^\circ \text{ C}$  hergestellt. Die Lävulose pur. wurde von Schuchardt bezogen. Ein Unterschied zwischen dem im Handel befindlichen gewöhnlichen Blockzucker und dem chemisch reinen Rohrzucker bestand, wie Vergleichsmessungen zeigten, nicht. Es wurden daher die später angegebenen Messungen an Blockzucker ausgeführt.

Abgesehen von Methyl- und Äthylalkohol wurden die Alkohole von Schering & Kahlbaum in reinster Form bezogen. Methylalkohol pur. wurde nach nochmaliger Destillation zur Messung verwandt. Äthylalkohol machte ich durch Destillation mit  $\text{Ca(OH)}_2$  weiter wasserfrei.

Die benutzte Gelatine bezog ich von den Deutschen Gelatinewerken in Schweinfurt, die auf besonderen Wunsch mir die Gelatine in besonders reiner Form lieferten, so daß die benutzte Gelatinelösung nur eine Eigenleitfähigkeit von  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  aufwies. Es sei den Deutschen Gelatinewerken auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Das Leitfähigkeitswasser wurde (nach anfänglichen Versuchen mit Zinngefäß und Zinnkühler) durch Destillation in einer Glasapparatur gewonnen. Das Kühlrohr und der Kolben bestanden aus Jenaer Glas, dieselben wurden mehrere Wochen ausgedämpft. Als beste Zusatzchemikalie stellte sich nach Versuchen mit  $\text{KHSO}_4$ , Ätznatron usw. Nebblers Reagens heraus. So wurde in einem Gang aus Leitungswasser ( $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) ein Wasser von einer Leitfähigkeit von  $2-3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  erhalten. Wurde als Ausgangswasser aber gewöhnlich destilliertes genommen ( $2-5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), so erreichte man bei einer Destillation eine Leitfähigkeit von  $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , was für die meisten Zwecke vollauf genügt.

## VI. Meßresultate

1. Lävulose (78%):  $d_{20}^D = 1,378$ 

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19	57,8	—	—	—
91 m	19	54,4	—	—	—
36 m	19	51,0	—	—	—
12 m	19	44,0	—	—	—
246 cm	19	29,8	14,1	$9,7 \times 10^{-4}$	5,6
58,4 cm	19	17,2	8,75	$2,5 \times 10^{-3}$	4,27
16,3 cm	19,1	10,2	7,17	$7,35 \times 10^{-3}$	3,37
10,59 cm	19,2	9,7	6,0	$9,45 \times 10^{-3}$	3,25

2. Rohrzucker-Wasser (30%<sub>0</sub>)

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19	73,2	—	—	—
96 m	19	72,6	—	—	—
36 m	19	72,5	—	—	—
12 m	19	72,4	—	—	—
246 cm	19	71,1	2,96	$2 \times 10^{-4}$	8,44
58,4 cm	18,6	70,9	7,03	$2 \times 10^{-4}$	8,43
16,3 cm	18,2	64	17,5	$1,8 \times 10^{-3}$	8,1
10,44 cm	19	55,6	20,4	$3,26 \times 10^{-2}$	7,58

3. Rohrzucker-Wasser (50%<sub>0</sub>)

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19	67,2	—	—	—
96 m	19	65,6	—	—	—
36 m	19	65,0	—	—	—
12 m	19	64,7	—	—	—
246 cm	19	63,4	6,0	$4,06 \times 10^{-4}$	7,97
58,4 cm	18,4	61,7	12,0	$3,52 \times 10^{-3}$	7,90
16,3 cm	18,2	46,5	19,5	$1,99 \times 10^{-2}$	6,95
10,44 cm	19	35,0	20,5	$3,36 \times 10^{-2}$	6,15

## 4. Rohrzucker-Wasser (65°/o)

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19,2	67,2	—	—	—
96 m	19	58,7	—	—	—
36 m	19	56,8	—	—	—
12 m	19	54,4	—	—	—
246 cm	18,2	51,6	9,96	$6,74 \times 10^{-4}$	7,22
58,4 cm	19,1	39,3	12,0	$3,43 \times 10^{-3}$	6,38
16,3 cm	18,6	23,1	15,0	$1,48 \times 10^{-2}$	5,02
10,44 cm	19	17,7	15,4	$2,5 \times 10^{-2}$	4,54

## 5. Methylalkohol

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	18,4	33,2	—	—	—
12,3 m	19,0	32,9	—	—	—
243 cm	18,4	34,6	1,55	$1,06 \times 10^{-4}$	5,88
58,3 cm	18,4	34,3	5,15	$1,47 \times 10^{-3}$	5,88
16,3 cm	18,4	22,6	15,4	$1,58 \times 10^{-2}$	5,00
10,44 cm	19,5	17,0	17,4	$2,78 \times 10^{-2}$	4,55

## 6. Äthylalkohol

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19	26,1	—	—	—
11,8 m	19	25,0	—	—	—
243 cm	18,4	26,0	3,28	$2,2 \times 10^{-4}$	5,11
58,3 cm	19,1	20,4	9,95	$2,84 \times 10^{-3}$	4,64
16,3 cm	20	9,35	11,5	$1,18 \times 10^{-2}$	3,48
10,59 cm	19,8	5,9	7,3	$1,15 \times 10^{-2}$	2,77

## 7. Propylalkohol

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19	21,3	—	—	—
11,5 m	19	21,1	—	—	—
243 cm	18,3	20,3	4,83	$3,32 \times 10^{-4}$	4,54
58,3 cm	18,8	9,3	9,4	$2,68 \times 10^{-3}$	3,36
16,3 cm	18,5	5,7	4,65	$4,74 \times 10^{-3}$	2,55
10,44 cm	20	4,5	3,81	$6,05 \times 10^{-3}$	2,28

## 8. n-Butylalkohol

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon_t'$	$\epsilon_t''$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19,3	19,1	—	—	—
11,3 m	18,8	18,5	—	—	—
243 cm	18,3	16,0	6,03	$4,13 \times 10^{-4}$	4,06
58,3 cm	18,8	6,1	5,56	$1,59 \times 10^{-3}$	2,67
16,3 cm	18,8	3,9	2,52	$2,58 \times 10^{-3}$	2,06
10,44 cm	19,5	3,34	1,82	$3,5 \times 10^{-3}$	1,92

## 9. iso-Amylalkohol

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon'_t$	$\epsilon''_t$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
150 km	19,6	16,8	—	—	—
11,3 m	18,1	16,0	—	—	—
243 cm	20,0	11,8	6,16	$4,21 \times 10^{-4}$	3,54
58,3 cm	19	4,35	3,0	$8,55 \times 10^{-4}$	2,19
16,3 cm	18,4	3,15	1,82	$1,87 \times 10^{-3}$	1,85
10,44 cm	19,2	3,2	1,2	$1,9 \times 10^{-3}$	1,815

## 10. Gelatine-Wasser (1,375%)

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon'_t$	$\epsilon''_t$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$
264,5 cm	18,1	79,1	2,78	$1,86 \times 10^{-4}$	8,9
16,3 cm	20	76,1	11,6	$1,18 \times 10^{-2}$	8,75
10,44 cm	18,2	72,2	19,6	$3,1 \times 10^{-2}$	8,58

11. Wasser-Azeton-Gemische bei  $\lambda_0 = 2,5$  m

p % Azeton	$t^0$	$\epsilon'_t$	$\epsilon'_{18}$	Raum $\lambda_\infty$ $\epsilon'_{18}$	Drude $\epsilon'_{18}$ $\lambda = 23$ cm
0 %	19	80,5	80,9	80,8	81,3
25 "	17,4	66,9	66,7	67,3	67,3
50 "	20,4	51,1	51,7	51,5	50,9
50 "	17,3	51,8	51,6	51,5	50,9
66,9 "	20	40,4	40,8	40,6	39
100 "	17,6	22,2	22,1	22,1	20,6

12. Messungen an Wasser mit KCl-Zusatz (bis zu  $\frac{3}{100} n$ )  
zur Prüfung der Verhältnismethode

$\lambda_0 = 245,6$  cm;  $\sigma_\infty =$  Leitfähigkeit bei Hörfrequenz,  
 $\sigma_H =$  " " Hochfrequenz

$\sigma_\infty$	$t^0$	$n^2$	$x^2$	$\epsilon'_t$	$\sigma_H (\cdot 10^6)$	$\sigma_H - \sigma_\infty = \Delta \sigma (\cdot 10^5)$
$1,31 \times 10^{-4}$	18,6	80,6	0,01	80,6	1,71	4
$1,9 \times 10^{-4}$	18,1	80,9	0,025	80,9	2,25	3,5
$5,39 \times 10^{-4}$	18,6	80,6	0,192	80,4	5,9	5,1
$1,16 \times 10^{-3}$	18,6	81,1	0,92	80,2	12,0	4
$3,55 \times 10^{-3}$	18,6	88,0	7,62	80,4	36,5	(10)

## 13. Reines Wasser

$\lambda_0$	$t^0$	$\epsilon'_t$	$\epsilon''_t$	$\Delta \sigma_t$	$n_t$	$\lambda_S^{(\Delta \sigma)}$
246 cm	18,6	80,8	0,6	$4 \times 10^{-5}$	9	1,84 cm
58,3 "	18,9	80,8	2,8	$7,3 \times 10^{-4}$	9	1,88 "
16,2 "	18,1	80,7	10,2	$1,05 \times 10^{-2}$	9	2,1 "
10,44 "	19,5	78,6	12,1	$1,94 \times 10^{-2}$	8,88	1,68 "

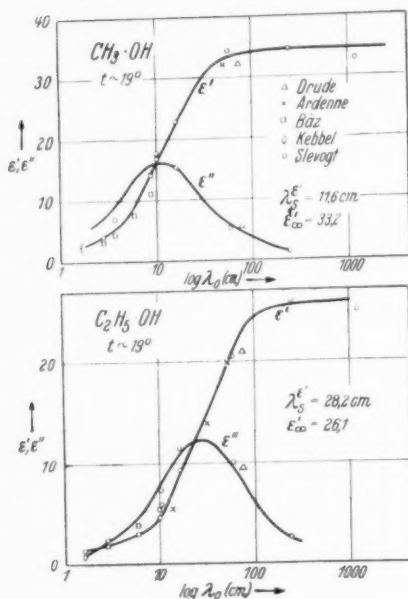


Abb. 12

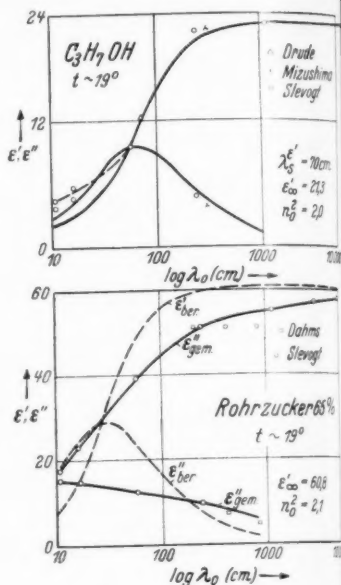


Abb. 13

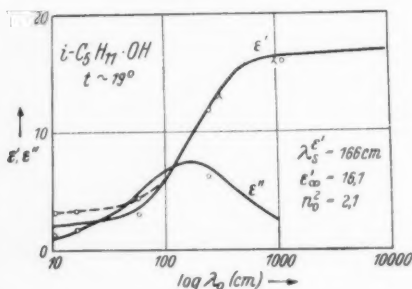
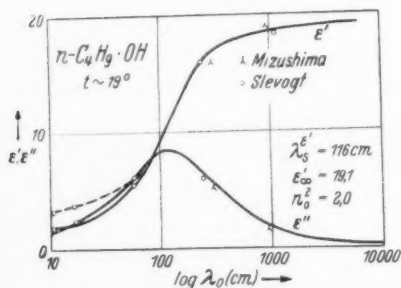


Abb. 14

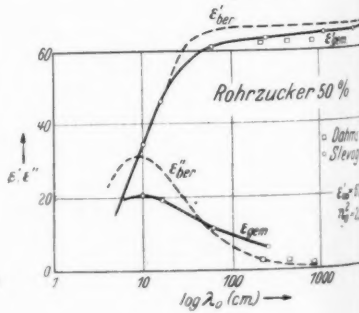
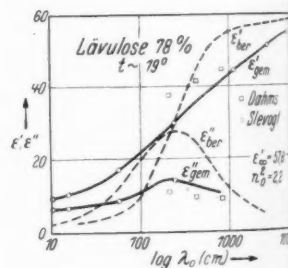


Abb. 15

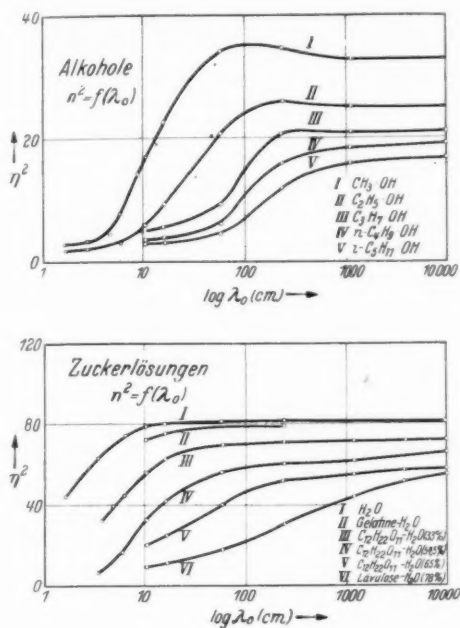


Abb. 16

## VII. Diskussion der Messungen

Wie schon eingangs erwähnt, sollte diese Arbeit einen Beitrag zur experimentellen Prüfung der Debyeschen Theorie der polaren Dielektrika liefern. Zur Erleichterung der Diskussion wurde die Sprungwellenlänge  $\lambda_s$  aus der experimentell gewonnenen Dispersionskurve (Ausnahme  $\text{H}_2\text{O}$ ) ermittelt:

$$\epsilon'_s = \frac{\epsilon'_\infty}{2} + n_0^2, \quad \text{daraus } \lambda_s$$

und mit diesem  $\lambda_s$  die Dispersions- und Absorptionskurve nach Debye berechnet. Der Vergleich mit dem theoretischen Verlauf ergab, wo Übereinstimmung und wo Diskrepanz mit der Debyeschen Theorie herrscht. Es wurde weiter versucht, diese Diskrepanzen zu erklären.

### 1. Wasser

Wasser wurde in der Vergangenheit, seit Bekanntwerden der Drudeschen Methoden oft untersucht. Es resultierten die verschiedensten, sich zum Teil widersprechenden Ergebnisse. Von

vielen Autoren wurden z. B. verschiedene Dispersionsstreifen von  $H_2O$  im Gebiete der ultrakurzen Wellen gefunden. Man kann heute wohl sagen, daß alle weiter zurückliegenden Messungen als überholt gelten können, da die Meßgenauigkeit infolge der benützten gedämpften Wellen keine große war.

Von neueren Messungen mit ungedämpften Wellen seien Hackel, Seeberger, Ardenne, Bätz und Kebbel erwähnt.

Hackel<sup>6)</sup> bestimmte den Dipolverlust von  $H_2O$  bei längeren Wellen und extrapolierte auf kürzere Wellen. Er fand dadurch eine Sprungwellenlänge von  $\lambda_s = 1,6$  cm.

Seeberger<sup>7)</sup> findet bei  $\lambda_0 = 14$  cm einen Dispersionsstreifen ( $\lambda_0 = 19$  cm :  $n^2 = 84,6$ ;  $\lambda_0 = 14$  cm :  $n^2 = 74,3$ ;  $\lambda_0 = 13,6$  cm :  $n^2 = 80$ ). Läge aber in diesem Gebiete ein Dispersionsstreifen, so müßte auch eine Absorption dort vorhanden sein. Dies ist nach Seeberger nicht der Fall ( $\lambda_0 = 14$  cm :  $\alpha = 0,45$ ;  $\lambda_0 = 13,6$  cm :  $\alpha = 0,41$ ).

Ardenne, Groos und Otterbein<sup>8)</sup> bemerken bei ihren Messungen, daß wohl bei  $\lambda_0 \cong 13$  cm der Anfang der anomalen Dispersion liegt.

Die neuesten Messungen an Wasser sind von Bätz<sup>9)</sup> und Kebbel<sup>10)</sup> im technischen physikalischen Institut der Universität Jena gemacht worden. Diese Untersuchungen erstreckten sich bis in das Gebiet der Zentimeterwellen hinein. Es zeigte sich, daß dort Wasser deutliche Dispersion und Absorption im Sinne der Debyeschen Theorie aufweist. Ein Vergleich mit dem von Hackel durch Extrapolation gefundenen *Debyekurven* zeigt geradezu erstaunliche Übereinstimmung. Bätz und Kebbel finden für Wasser eine Sprungwellenlänge von  $\lambda_s = 1,85$  cm.

Meine Messungen (Tab. 13) zeigten, ähnlich wie bei Ardenne, einen Beginn der Dispersion bei  $\lambda_0 \cong 10$  cm, während eine genaue Messung der Absorption schon bei viel längeren Wellen möglich war. Aus den experimentell bestimmten Dipolverlusten wurde die Sprungwellenlänge berechnet. Diese  $\lambda_s$  liegen alle in der Nähe des Bätzschen bzw. Kebbelschen Wertes. Nach den bisher erfolgten Bestimmungen der Sprungwellenlänge  $\lambda_s$  kann man als sicheren Bereich für Wasser das Gebiet von  $\lambda_s = 1,6$  cm bis  $\lambda_s = 2,0$  cm annehmen. Der genaue Wert wird in der Nähe von  $\lambda_s = 1,85$  cm liegen.

Es folgt aus dem Gesagten, daß man erstaunlich weit bei Wasser nach kürzeren Wellen hin extrapolieren kann und, daß die letzten Messungen an Wasser wohl eine weitgehende Bestätigung der Debyeschen Theorie für Wasser in dem dem Experiment zugänglichen Gebiet gebracht haben.



## 2. Zuckerlösungen

Da in die sogenannte Relaxationszeit  $\tau$  der Koeffizient der inneren Reibung  $\eta$  eingeht, liegt es nahe,  $\tau$  durch Zusatz einer Substanz zu erhöhen, in dem man die Lösung viskoser macht. Mit Erhöhung dieser Relaxationszeit vergrößert sich auch die Sprungwellenlänge, so daß das Dispersionsgebiet nach längeren Wellen hin verschoben werden müßte. Als Zusatzsubstanz benutzte ich Rohrzucker, Lävulose und Gelatine.

Es zeigte sich nun in der Tat, daß sich das Dispersionsgebiet nach längeren Wellen hin verschiebt, daß aber in keiner Weise die einfache Theorie von Debye bei diesen viskosen Flüssigkeiten noch Gültigkeit hat.

Man ersieht aus den beigegebenen Kurven, daß die Dispersion und Absorption schon bei viel längeren Wellen in Erscheinung treten, als es nach der Theorie zu erwarten wäre. Ferner ist der Abfall der DK. bedeutend flacher als der theoretisch zu erwartende. Auch das Absorptionsmaximum ist bedeutend flacher und kleiner als das berechnete. Alle diese Diskrepanzen mit der Debyeschen Theorie sind um so merklicher, je größer die Konzentration und somit die makroskopische Zähigkeit ist.

In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß Schreck<sup>11)</sup> den Versuch machte, diese Diskrepanzen durch die Annahme mehrerer  $\lambda_s$  und Überlagerung derselben zu erklären. Doch steckt in der Festlegung der betreffenden Sprungwellenlängen und der Anzahl der bei den verschiedenen  $\lambda_s$  beteiligten Moleküle eine so große Willkür, daß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Der Vergleich meiner Messungen an Zuckerlösungen mit den Resultaten anderer Autoren zeigt gute Übereinstimmung mit Drude, Ardenne und Bätz. Mit Dahms<sup>12)</sup> stimmen meine Ergebnisse allerdings nicht überein.

Dahms beobachtete z. B. bei Rohrzuckerlösungen ( $d = 1,34$ ) zwischen  $\lambda_0 = 2\text{ m}$  und  $\lambda_0 = 8\text{ m}$  keine Dispersion, sondern nur (und zwar eine verhältnismäßig große) Absorption. Dies ist durch keine der bestehenden Theorien auch nur annähernd zu erklären. Ferner gibt Dahms für die statische DK. einer 65%igen Zuckerlösung den Wert  $\epsilon_\infty = 51$  an, während Raum und ich den Wert  $\epsilon_\infty = 60,8$  feststellten.

## 3. Gelatine

Von der Gelatinelösung gilt dasselbe, was von den Zuckerlösungen gesagt wurde. Aus der kleinen beobachteten Dispersion kann man allerdings hier keine Aussagen machen. Nur eines kann man mit Gewißheit behaupten: Gilt für Gelatinelösungen die

Debyesche Theorie, so kann auf keinen Fall der Zahlenwert der makroskopischen Zähigkeit in die Sprungwellenlänge eingehen, denn dann müßte das Dispersionsgebiet bei längeren Wellen liegen.

#### 4. Die Alkohole

Schon Drude untersuchte die verschiedensten Alkohole und fand, daß dieselben im Bereich der Dezimeterwellen deutlich mehr oder weniger große Dispersion und Absorption zeigen. In der Folgezeit wurden dann die Alkohole noch oft von anderen Forschern untersucht, die auch bei den Alkoholen Dispersionsstreifen fanden. Wie beim Wasser will ich hier von ihren Resultaten nur die neueren zum Vergleich heranziehen (unter Hinzunahme allerdings der klassischen Resultate von Drude).

Wie man aus den Kurven ersieht, herrscht bei allen Alkoholen in einem weiten Bereich schöne Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie. Nur bei Propyl-, Butyl- und Amylalkohol findet man am unteren Ast der Dispersionskurve eine Abweichung, die wahrscheinlich durch Assoziation bedingt ist.

Mit den auf den Kurvenblättern angegebenen Autoren herrscht in bezug auf die Dispersionskurve gute Übereinstimmung. Bei der Absorptionskurve weichen dagegen im Fall des Methyl- und Äthylalkohols meine Werte von den Bäckströmschen Werten ab.

Auch bei den Alkoholen ist es nach allen bisherigen Messungen möglich, von längeren nach kürzeren Wellen hin zu extrapolieren.

Gemittelte Sprungwellenlängen

	$\lambda_S^{(e'')}$	$\lambda_S^{(e')}$	$\bar{\lambda}_S$	$\bar{\lambda}_S$ (Kebbel)
Wasser . . . .	1,87 cm	—	—	1,84 cm
Äthylalkohol . .	11,3 „	11,6 cm	11,45 cm	12,7 „
Methylalkohol .	32,0 „	26,7 „	29,4 „	23,0 „

#### VIII. Zusammenfassung

1. Es wurde eine übersetzte Hörfrequenzbrücke angegeben, die eine Benutzung von Drahtwiderständen zur Kompensation sowie eine bequeme Erdung zuläßt.

2. Eine Methode zur Messung der DK. leitender Flüssigkeiten im Kurzwellenbereich wurde beschrieben.

3. Es wurden die Schwierigkeiten, die beim Messen der elektrischen Eigenschaften leitender Flüssigkeiten auftreten, aufgezeigt.

4. Die Versuche führten zu einer neuen Methode, die es gestattet, die DK. und den Absorptionskoeffizienten absolut zu bestimmen. Die Methode wurde experimentell und rechnerisch genau überprüft.

5. Mit den in dieser Arbeit angeführten Methoden wurden Wasser, Gelatine- sowie Zuckerlösungen und die fünf ersten Alkohole auf ihre elektrischen Daten hin untersucht.

6. Wasser und Alkohole zeigten schöne Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie. Eine Deutung der Abweichungen wurde gegeben. Die Sprungwellenlängen wurden mit den entsprechenden anderer Autoren verglichen.

Die Zuckerlösungen zeigten keine Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie.

Die vorstehende Arbeit wurde in den Jahren 1934—1937 im Physikalischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. F. Harms für seine vielen Anregungen und Ratschläge beim Fortgang dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ferner danke ich Herrn Oberwerkmeister J. Wendel für die präzise Ausführung der Meßapparate.

#### IX. Literaturverzeichnis

- 1) P. Drude, *Ann. d. Phys.* **54**. S. 352. 1895; **58**. S. 1. 1896; **61**. S. 465. 1897; **8**. S. 336. 1902; *Ztschr. phys. Chem.* **23**. S. 267. 1897.
- 2) P. P. Debye, *Polare Molekeln*.
- 3) M. Wien, *Phys. Ztschr.* **37**. S. 155. 1936.
- 4) W. Nernst, *Ztschr. f. phys. Chem.* **14**. S. 622. 1894.
- 5) J. Raum, *Würzburger Dissertation*.
- 6) W. Hackel u. M. Wien, *Phys. Ztschr.* **38**. S. 767. 1937.
- 7) M. Seeberger, *Ann. d. Phys.* [5] **16**. S. 77. 1933.
- 8) M. v. Ardenne, O. Groos u. G. Otterbein, *Phys. Ztschr.* **37**. S. 533. 1936.
- 9) G. Bätz, *Phys. Ztschr.* **38**. S. 774. 1937; **40**. S. 394. 1939.
- 10) W. Kebbel, *Ztschr. f. Hochfr.* **53**. S. 81. 1939.
- 11) C. Schreck, *Phys. Ztschr.* **37**. S. 156. 1936.
- 12) W. Dahms, *Phys. Ztschr.* **37**. S. 158. 1936.
- 13) S. Mizushima, *Phys. Ztschr.* **28**. S. 418. 1927.

Clausthal-Zellerfeld, Physikalisches Institut der Bergakademie, den 20. Juni 1939.

(Eingegangen 4. August 1939)

**Die Zähigkeit von Gemischen wäßriger Lösungen  
starker Elektrolyte mit besonderer Berücksichtigung  
der Theorie von Onsager und Fuoss**

Von Erik Asmus

(Mit 5 Abbildungen)

1. Übersicht

Die Zähigkeit  $\eta$  einer wäßrigen Lösung eines starken Elektrolyten ist im allgemeinen nicht identisch mit der Zähigkeit  $\eta_0$  des reinen Lösungsmittels. Der Zähigkeitsunterschied  $\Delta\eta = \eta - \eta_0$  kann bei demselben Elektrolyten je nach Temperatur- und Konzentrationsgebiet positiv oder negativ sein.

Von den verschiedenen Effekten, die die Änderung der Zähigkeit einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel bewirken, und teils eine Erhöhung, teils eine Erniedrigung der Zähigkeit zur Folge haben, läßt sich theoretisch nur ein einziger quantitativ erfassen. Es ist der auf der elektrostatischen Wechselwirkung der in der Lösung befindlichen Ionen beruhende Effekt, der stets zu einer Erhöhung der Zähigkeit führt. Allerdings läßt sich dieser Effekt nur für sehr kleine Elektrolytkonzentrationen exakt durchrechnen. Man beschränkt die Rechnung hierbei auf das erste Glied der Konzentrationsfunktion für  $\Delta\eta$  — wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten, mit denen die Berechnung der höheren Glieder verbunden ist — und erhält, wie Falkenhagen und Dole<sup>1)</sup> als erste gezeigt haben, für  $\Delta\eta$  eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel aus der molaren Konzentration  $c$ , also

$$(1) \quad \Delta\eta = k \cdot \sqrt{c}.$$

Das Wurzelglied ist ja bekanntlich charakteristisch für einen Effekt, der an das Vorhandensein einer Ionenwolke in der Elektrolytlösung geknüpft ist, wie Debye und Hückel gezeigt haben.

Aus der Gl. (1) erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Zähigkeit einer Lösung  $\eta/\eta_0$  den Ausdruck

$$(2) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \cdot \sqrt{c}.$$

Der Koeffizient  $A$  läßt sich nach Falkenhagen und Vernon<sup>2)</sup> für einen starken Elektrolyten, der in zwei Ionensorten dissoziiert, berechnen und hängt von der Temperatur der Lösung, der Zähigkeit und Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels, von der Wertigkeit der Ionen, ihrer Anzahl im Molekül und ihrer Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ab. Aus der von Falkenhagen a. a. O. angegebenen Gleichung läßt sich der Koeffizient  $A$  leicht ausrechnen.

Falkenhagen wies auch darauf hin, daß es möglich sein müßte, die Theorie der Zähigkeit einer wäßrigen Lösung eines starken Elektrolyten auch für den Fall zu erweitern, daß man in der Lösung nicht nur zwei, sondern drei oder mehrere Ionensorten hätte.

Onsager und Fuoss<sup>3)</sup> griffen die theoretische Untersuchung der Effekte in Lösungen starker Elektrolyte, die auf die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen zurückzuführen sind, ganz allgemein an und berechneten den Einfluß der Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen auf die Diffusion, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit in Lösungen mit beliebig vielen Ionensorten. Um zu entsprechenden Grenzesetzen zu gelangen, wie sie für Lösungen starker Elektrolyte mit nur zwei Ionensorten gelten, gingen die Verff. in üblicher Weise von den Grundgleichungen für die Ionenwolke aus und integrierten das System der Differentialgleichungen in eleganter geschlossener Weise unter Benutzung der Matrizenrechnung. Die numerische Auswertung der Endformeln ist hier allerdings recht mühsam, da auch hierbei die Matrizenrechnung benutzt werden muß. Für den Spezialfall der Lösung eines starken Elektrolyten mit nur zwei Ionensorten führen die Onsager-Fuoss'schen Rechnungen beim Viskositätsproblem zu denselben Ergebnissen, wie die Falkenhagensche Theorie.

Die Falkenhagensche Theorie der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte konnte geprüft werden durch Untersuchungen der Viskosität wäßriger Lösungen starker Elektrolyte im Gebiete sehr hoher Verdünnungen.

Wie zuerst Jones und Dole<sup>4)</sup> gezeigt haben, läßt sich die Zähigkeit einer solchen Lösung sehr gut darstellen durch die empirische Gleichung

$$(3) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + B \cdot c,$$

wobei  $A$  und  $B$  Konstanten sind. Wie man sieht, stimmt diese Gleichung bis zum zweiten Gliede mit der von Falkenhagen abgeleiteten überein. Das durch den Koeffizienten  $B$  gekennzeichnete

Glied enthält ein höheres Glied der Entwicklung, die die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen darstellt und deren erstes Glied das Wurzelglied ist, und ist gleichzeitig ein Maß für einen anderen, bis jetzt noch nicht theoretisch erfaßten Effekt. Wie Jones und seine Mitarbeiter zeigten, können bei höheren Konzentrationen in der Gl. (3) noch weitere Glieder höherer Ordnung hinzukommen, die man aber bei Lösungen, deren Konzentration kleiner als 0,01 Mol/Liter ist, in der Regel nicht zu berücksichtigen braucht.

Um die Konstanten  $A$  und  $B$  bequem bestimmen zu können,

pflegt man aus den gemessenen Werten  $\eta/\eta_0$  die Größe  $\psi = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{\sqrt{c}}$  (5)

zu bilden und sie in einem Koordinatensystem gegen die Wurzel aus der molaren Konzentration aufzutragen. Man erhält dann bei Gültigkeit der Gl. (3) eine Gerade, die die Ordinatenachse im Punkte  $A$  schneidet und die Neigung  $B$  besitzt. Die auf diese Weise experimentell ermittelten Werte für  $A$  stimmten bei Elektrolyten niederen Valenztyps immer gut mit den von der Theorie geforderten überein. Die scheinbaren Unstimmigkeiten, die bei Salzen höheren Valenztyps auftraten<sup>5)</sup>, konnten durch Asmus<sup>6)</sup> zugunsten der Falkenhagenschen Theorie derart geklärt werden, daß, wie der Verf. zeigte, bei Elektrolyten höheren Valenztyps die Funktion  $\psi(\sqrt{c})$  nicht notwendig eine Gerade sein muß, sondern oft einen S-förmigen Verlauf zeigt. Die Extrapolation der S-förmigen Kurven bis zu ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse ergab auch wieder gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und theoretischen Werte  $A$ .

Die Falkenhagensche Theorie der Zähigkeit wäbriger Lösungen starker Elektrolyte kann nach diesen Ergebnissen für den Grenzfall unendlich hoher Verdünnungen als vollkommen gesichert erscheinen.

Versuche zur Prüfung der Theorie von Onsager und Fuoss über den Einfluß der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen auf die Zähigkeit einer Lösung mit mehr als zwei Ionensorten lagen bis jetzt nicht vor, so daß es lohnend erschien, solche Experimente durchzuführen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Prüfung der Onsager-Fuoss'schen Theorie die Zähigkeiten von Gemischen wäbriger Lösungen von  $H_2SO_4$  und  $CuSO_4$  (drei Ionensorten) sowie  $CuSO_4$  und  $KCl$  (vier Ionensorten) untersucht als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten einerseits und der gesamten ionalen Konzentration andererseits bei der konstanten Temperatur von 25° C.

## 2. Numerische Auswertung der Onsager-Fuoss'schen Theorie

Die Onsager-Fuoss'sche Theorie liefert für die Zähigkeits-erhöhung  $\Delta\eta = \eta - \eta_0$  durch den elektrostatischen Effekt für den Grenzfall unendlicher Verdünnung den Ausdruck\*)

$$(4) \quad \Delta\eta = \eta - \eta_0 = 0,362 \cdot \sqrt{\frac{I}{\epsilon_0 T}} \left[ \sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4r \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \tilde{s}^{(n)} \right].$$

Daraus erhält man für die relative Zähigkeit

$$(5) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{0,362}{\eta_0 \sqrt{\epsilon_0 T}} \left[ \sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4r \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \tilde{s}^{(n)} \right] \cdot \sqrt{I} = 1 + a \cdot \sqrt{I}.$$

Hierbei bedeuten:

$\epsilon_0$  = die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels,

$T$  = die Temperatur der Lösung,

$I = \sum_i c_i z_i^2$  die gesamte ionale Konzentration,

$c_i$  = die molare Konzentration der  $i$ -ten Ionensorte,

$z_i$  = die Wertigkeit der  $i$ -ten Ionensorte,

$A_i$  = die Äquivalentleitfähigkeit der  $i$ -ten Ionensorte bei unendlicher Verdünnung, gemessen in  $\Omega^{-1}\text{cm}^2$

$$\mu_i = \frac{I_i}{I} = \frac{c_i z_i^2}{\sum_i c_i z_i^2}.$$

Der Wert der eckigen Klammer ist nicht abhängig von  $I$ , sondern nur vom Mischungsverhältnis; der erste Klammerterm ist der überwiegende, der zweite gewinnt um so mehr an Bedeutung, je verschiedener die Beweglichkeiten der einzelnen Ionensorten sind. Das zweite Glied in der Klammer ist das skalare Produkt eines Vektors  $r$  und einer unendlichen Summe der Vektoren  $\tilde{s}^{(n)}$ , von denen jeder mit dem Zahlenfaktor  $\alpha_n$  multipliziert ist. Die Vektoren  $\tilde{s}^{(n)}$  und  $r$  haben jeweils so viele Komponenten, wie die Lösung Ionensorten enthält.

Die Komponenten des Vektors  $r$  sind definiert als

$$(6) \quad r_i = 1 - \frac{\frac{z_i}{A_i}}{\left(\frac{z}{A}\right)}.$$

\*) Die Bezeichnungen sind gegenüber der Originalarbeit etwas geändert.

Die quergestrichene Größe stellt, wie auch in den anderen ähnlich gebildeten Ausdrücken, einen Mittelwert dar, der folgendermaßen definiert ist:

$$(7) \quad \overline{\left(\frac{z}{A}\right)} = \frac{\sum_i I_i \frac{z_i}{A_i}}{\sum_i I_i} = \frac{\sum_i I_i \frac{z_i}{A_i}}{I}.$$

Die Zahlenfaktoren  $\alpha_n$  errechnen sich nach folgendem Schema

$$(8) \quad \begin{cases} \alpha_0 = -3 + 2\sqrt{2}, \\ \alpha_n = -2\sqrt{2} \left[ \sqrt{2} - \sum_{p=0}^n \left(\frac{1}{p}\right) \right] \text{ für alle } n \geq 1. \end{cases}$$

Für die ersten 6 Koeffizienten  $\alpha$  ergeben sich hierbei nachstehende Zahlenwerte.

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = -0,1716, & \alpha_4 = 0,0659, \\ \alpha_2 = 0,2427, & \alpha_5 = -0,0447, \\ \alpha_3 = -0,1109, & \alpha_6 = 0,0325. \end{array}$$

Von den Komponenten der Vektoren  $\hat{s}^{(n)}$  sind nur die Komponenten des ersten Vektors  $\hat{s}^{(0)}$  bequem zu berechnen. Sie sind definiert als

$$(9) \quad s_i^{(0)} = \mu_i \left[ \frac{z_i}{A_i} - \frac{\overline{\left(\frac{z}{A}\right)^2}}{\overline{\left(\frac{z}{A}\right)}} \right],$$

wobei die Mittelwerte wieder nach dem bereits gegebenen Schema zu ermitteln sind.

Die höheren Glieder der unendlichen Summe, also die Vektoren  $\hat{s}^{(n)}$  für alle  $n \geq 1$ , sind durch lineare Vektortransformation aus dem Vektor  $\hat{s}^{(0)}$  zu berechnen. Es gilt hierbei folgende Rekursionsformel

$$(10) \quad \hat{s}^{(n)} = (2H - E)\hat{s}^{(n-1)}.$$

$E$  bedeutet dabei die Einheitsmatrix

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & . \\ . & . & . \\ 0 & . & 1 \end{pmatrix}$$



und  $H$  eine Matrix, deren Elemente definiert sind als

$$(11) \quad h_{ji} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\frac{A_i}{z_i}}{\frac{A_i}{z_i} + \frac{A_j}{z_j}} + \mu_j \frac{\frac{A_i}{z_i}}{\frac{A_i}{z_i} + \frac{A_j}{z_j}},$$

wobei

$$\delta_{ji} = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ 1 & \text{für } i = j \end{cases}.$$

Wie man sieht, ist die numerische Berechnung des zweiten Klammerausdruckes in der Gl. (5) recht mühsam. Die zur sukzessiven Berechnung der Vektorkomponenten  $s_i^{(n)}$  benötigte Matrix  $H$  hat schon bei einer Elektrolytlösung mit nur vier Ionensorten 16 Elemente. Zum Glück konvergierte die unendliche Summe in den beiden berechneten Fällen so rasch, daß man bei der gegebenen Meßgenauigkeit nur höchstens fünf Glieder der Summe zu berücksichtigen brauchte. Weiter kann dadurch eine Vereinfachung herbeigeführt werden, daß die Matrixelemente, wie sich leicht allgemein zeigen läßt, nicht unabhängig von einander sind, sondern durch die Beziehung verknüpft sind  $h_{ii} = \mu_i + \sum_{k \neq i} h_{ki}$ . Da man ferner die einzelnen Ionensorten nicht getrennt in die Lösung bringen kann, ist z. B. bei der Mischung  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$  stets  $\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{SO}_4}$  und  $\mu_{\text{K}} = \mu_{\text{Cl}}$ . Immerhin dauert die Berechnung eines Wertes  $\Delta \eta$  für ein bestimmtes Mischungsverhältnis von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{KCl}$  unter Benutzung einer vollautomatischen Rechenmaschine fast einen ganzen Tag.

Die eben allgemein angedeutete Auswertung der Onsager-Fuoss'schen Theorie sei noch kurz an einem speziellen numerischen Beispiel näher erläutert. Es sei zu berechnen der Wert des Koeffizienten  $a$  für eine Mischung, die 40%  $\text{KCl}$  und 60%  $\text{CuSO}_4$  enthält. Die Prozentangabe bezieht sich hierbei auf den Anteil, den die eine Komponente zu der gesamten Molarität der Lösung beiträgt.

Für das speziell gewählte Beispiel gilt:

$$\begin{aligned} c_1 = c_2 & \mid \text{Bedingung dafür, daß die Ionen nicht unabhängig} \\ c_3 = c_4 & \mid \text{von einander in die Lösung gebracht werden können.} \\ 3 \cdot c_1 = 2 \cdot c_3 & \text{Mischungsverhältnis.} \end{aligned}$$

Die gesamte ionale Konzentration ist  $I = 2c_1 + 8c_2$ . Für die einzelnen Ionensorten sind folgende Größen charakteristisch:

$$\begin{aligned} A_{\text{K}} &= A_1 = 75, & A_{\text{Cu}} &= A_3 = 55, \\ A_{\text{Cl}} &= A_2 = 76,3, & A_{\text{SO}_4} &= A_4 = 80. \\ I_1 &= I_2 = c_1, & I_3 &= I_4 = 4c_3. \\ \mu_1 &= \mu_2 = 0,071429, & \mu_3 &= \mu_4 = 0,42857. \end{aligned}$$

Die zur Auswertung der eckigen Klammer in Gl. (5) benötigten Ausdrücke

$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i}$ ,  $\left(\frac{z}{A}\right)$  und  $\left(\frac{z}{A}\right)^2$  ergeben sich aus vorstehenden Zahlen zu

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} = \left(\frac{z}{A}\right) = 0,028187,$$

$$\left(\frac{z}{A}\right)^2 = 0,00085953.$$

Hieraus folgen die Komponenten der Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\hat{\mathbf{s}}^{(0)}$

$$r_1 = +0,52697, \quad s_1^{(0)} = -0,0012257,$$

$$r_2 = +0,53503, \quad s_2^{(0)} = -0,0012420,$$

$$r_3 = -0,29008, \quad s_3^{(0)} = +0,0025157,$$

$$r_4 = +0,11307, \quad s_4^{(0)} = -0,0023544.$$

Für die Anwendung der Rekursionsformel (10) benötigen wir nun die Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $2\mathbf{H} - \mathbf{E}$ . Durch Ausrechnung der Matrixelemente nach Gl. (11) finden wir

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0,37150 & 0,035407 & 0,052265 & 0,046584 \\ 0,036021 & 0,36778 & 0,052505 & 0,046862 \\ 0,11498 & 0,11354 & 0,78731 & 0,17460 \\ 0,14907 & 0,14740 & 0,25397 & 0,69662 \end{pmatrix}$$

sowie

$$2\mathbf{H} - \mathbf{E} = \begin{pmatrix} -0,25700 & 0,070815 & 0,10453 & 0,093168 \\ 0,072042 & -0,26444 & 0,10501 & 0,093723 \\ 0,22997 & 0,22709 & 0,57462 & 0,34921 \\ 0,29814 & 0,29480 & 0,50794 & 0,39324 \end{pmatrix}$$

Damit können wir zur Berechnung der höheren Glieder  $\hat{\mathbf{s}}^{(1)}$ ,  $\hat{\mathbf{s}}^{(2)}$  usw. übergehen und finden für ihre Komponenten durch sukzessive Berechnung die Werte

$$s_1^{(1)} = +0,00027068, \quad s_1^{(2)} = -0,000078626, \quad s_1^{(3)} = +0,000021372,$$

$$s_2^{(1)} = +0,00028363, \quad s_2^{(2)} = -0,000084832, \quad s_2^{(3)} = +0,000023980,$$

$$s_3^{(1)} = +0,00005949, \quad s_3^{(2)} = +0,000028280, \quad s_3^{(3)} = -0,000005291,$$

$$s_4^{(1)} = -0,00037960, \quad s_4^{(2)} = +0,000045257, \quad s_4^{(3)} = -0,000016269.$$

Aus den so berechneten Komponenten  $r_i$  und  $s_i^{(n)}$  bilden wir die skalaren Produkte  $4\alpha_n \mathbf{r} \hat{\mathbf{s}}^{(n)}$  und erhalten

$$4\alpha_0 \mathbf{r} \hat{\mathbf{s}}^{(0)} = 0,001583,$$

$$4\alpha_1 \mathbf{r} \hat{\mathbf{s}}^{(1)} = 0,000227,$$

$$4\alpha_2 \mathbf{r} \hat{\mathbf{s}}^{(2)} = 0,000040,$$

$$4\alpha_3 \mathbf{r} \hat{\mathbf{s}}^{(3)} = 0,000006,$$

$$4\mathbf{r} \sum_{n=0}^3 \alpha_n \hat{\mathbf{s}}^{(n)} = 0,001856.$$

Wie man sieht, ist die Konvergenz der Reihe eine sehr gute und wir erhalten für die eckige Klammer in Gl. (5) schon mit vier Gliedern der unendlichen Summe den hinreichend genauen Wert

$$\sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4\tau \sum_{n=0}^3 \alpha_n \bar{g}^{(n)} = 0,028187 - 0,001856 = 0,026331.$$

Hieraus folgt für  $a$

$$a = \frac{0,362}{\eta_0 \sqrt{\epsilon_0 T}} \cdot 0,02633 = 0,00695.$$

In der eben kurz skizzierten Weise wurden für die Mischungspaare  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$  und  $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$  die Koeffizienten  $a$  als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses der beiden jeweiligen Komponenten für eine Temperatur von  $25^\circ \text{C}$  berechnet. Die Werte  $a$  der reinen Komponenten wurden außerdem zur Kontrolle nach der Falkenhagen'schen Theorie rechnerisch bestimmt.

Die berechneten Werte zeigt die nachstehende Tab. 1.

Tabelle 1

$$\text{Werte der Koeffizienten } a = \frac{0,362}{\eta_0 \sqrt{\epsilon_0 T}} \left[ \sum_i \frac{\mu_i z_i}{A_i} - 4\tau \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \bar{g}^{(n)} \right].$$

prozentualer Anteil des $\text{CuSO}_4$ an der gesamten Molarität der Lösung	Mischung $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$	Mischung $\text{CuSO}_4 - \text{KCl}$
	$a$	$a$
100%	0,00794	0,00794
90	0,00732	0,00772
80	0,00677	0,00750
70	0,00624	0,00724
60	0,00571	0,00695
50	0,00521	0,00659
40	0,00473	0,00620
30	0,00427	0,00570
20	0,00386	0,00511
10	0,00344	0,00437
5		0,00395
0	0,00305	0,00349

### 3. Versuchsergebnisse

Für die Auswahl der Mischungspaare  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--CuSO}_4$  und  $\text{KCl--CuSO}_4$  waren folgende Gesichtspunkte maßgebend. Es sollte die Zähigkeit wäßriger Lösungen mit drei und vier Ionensorten

untersucht werden, und zwar sollte speziell der theoretische Wert des Koeffizienten  $a$  in Abhängigkeit vom molaren Mischungsverhältnis mit experimentell ermittelten Werten verglichen werden. Es war natürlich erwünscht ein solches Mischungspaar zu wählen, bei dem die reinen Komponenten möglichst verschiedene  $A$ -Koeffizienten aufweisen. Da bei gleichem Lösungsmittel und gleicher Temperatur die Koeffizienten  $A$  im wesentlichen vom Valenztypus des Elektrolyten abhängen, schien es zweckmäßig, ein Salz vom Typus 1-1 (KCl) mit einem Elektrolyt eines höheren Valenztyps zu mischen. Bei Lösungen eines reinen Elektrolyten, der im Wasser in zwei Ionensorten zerfällt, bestimmt man den Koeffizienten  $A$ , der nur durch den Zahlenfaktor  $\sqrt{\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2}$  sich von  $a$  unterscheidet ( $\nu_i$  ist die Anzahl der Ionen der  $i$ -ten Sorte, die sich bei Dissoziation des Elektrolyten im Wasser bildet) in der bereits beschriebenen Weise durch Auftragung der Funktion

$$\psi(\sqrt{c}) = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c}$$

gegen die Wurzel aus der molaren Konzentration. Der Koeffizient  $A$  wird aus den beobachteten Werten durch Extrapolation der Kurve  $\psi(\sqrt{c})$  bis zu ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse ermittelt. Diese Extrapolation ist nur dann sicher, wenn  $\psi$  die von Jones und Dole angegebene Abhängigkeit von  $\sqrt{c}$  zeigt, also eine gerade Linie ist. Elektrolyte höheren Valenztyps zeigen aber nach Untersuchungen des Verf. oft einen S-förmigen Verlauf der  $\psi(\sqrt{c})$ -Kurve, und sind daher für eine zuverlässige Extrapolation ungeeignet.  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen ergeben jedoch für  $\psi$  eine Gerade; diese Tatsache führte zur Wahl des Kupfersulfats. Für eine Mischung mit drei Ionensorten mußte man bei Beibehaltung von  $\text{CuSO}_4$  einen Elektrolyten vom Typus 1-2 wählen. Um hierbei einen möglichst kleinen  $A$ -Wert zu erhalten, mußte man die Schwefelsäure nehmen, da die große Beweglichkeit des  $\text{H}$ -Ions einen kleinen Wert für den Koeffizienten  $A$  zur Folge hat. Die Ermittlung des Koeffizienten  $a$  bei den Mischungen sollte in ganz entsprechender Weise wie die Bestimmung des Koeffizienten  $A$  bei den reinen Elektrolyten erfolgen. Es sollten also die Werte für die relative Zähigkeit gemessen und aus diesen eine Funktion

$$\psi(\sqrt{I}) = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{\sqrt{I}}$$

gebildet und gegen die Wurzel aus der gesamten ionalen Konzentration in einem Koordinatensystem aufgetragen

werden. In dieser Darstellung mußten also die Kurven  $\Psi(\sqrt{I})$  für die reinen Komponenten als gerade Linien erscheinen, für die Mischungen konnte man dasselbe Verhalten von  $\Psi(\sqrt{I})$  erwarten.

Die experimentelle Bestimmung der relativen Zähigkeit einer wäßrigen Lösung geschieht zweckmäßigerweise mit einem Ostwaldschen Viskosimeter unter Benutzung des Gesetzes von Poiseuille. Hiernach ist

$$(12) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot \frac{\varrho - \varrho_L}{\varrho_0 - \varrho_L}$$

( $\varrho$  Dichte der Lösung,  $\varrho_0$  Dichte des Wassers,  $\varrho_L$  Dichte der Luft,  $\tau$  Ausströmungszeit der Lösung,  $\tau_0$  Ausströmungszeit des Wassers).

Der zweite Faktor  $\frac{\varrho - \varrho_L}{\varrho_0 - \varrho_L}$  ist identisch mit dem scheinbaren spezifischen Gewicht  $S$  der Lösung, wie es bei pyknometrischer Bestimmung der Dichte sich als das Gewichtsverhältnis gleicher Volumina Lösung und Wasser bei gleicher Temperatur und Wägung in Luft ergibt. Danach geht Gl. (12) in die Form über

$$(13) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot S.$$

Die Zähigkeit einer wäßrigen Lösung eines starken Elektrolyten ist im Gebiete der hohen Verdünnungen (gearbeitet wurde zwischen den  $I$ -Werten 0,0025 und 0,075, was bei  $\text{CuSO}_4$  den ungefähren molaren Konzentrationen 0,0003 bis 0,009 Mol/Liter entspricht) nur wenige Promille größer als die Zähigkeit des reinen Wassers; daher muß man, wenn man  $\Psi(\sqrt{I})$  auf einige Prozent genau haben will, die relative Zähigkeit  $\eta/\eta_0$  auf einige Hundertstel Promille genau messen.

Die scheinbaren spezifischen Gewichte  $S$  wurden pyknometrisch bestimmt; die Zähigkeitsmessung geschah nach der Differentialmethode von Cox und Wolfenden<sup>5)</sup>. Wegen der genauen Beschreibung der Apparatur und des Meßverfahrens sei auf die bereits zitierte Arbeit des Verf. verwiesen.

Die nachstehenden Tab. geben die gemessenen Werte des scheinbaren spezifischen Gewichtes  $S$ , der relativen Zähigkeit  $\eta/\eta_0$  und die berechneten Werte  $\Psi$  als Funktion von  $\sqrt{I}$  für die einzelnen Mischungen.

I. Mischungen KCl-CuSO<sub>4</sub>Mischung 1. 0% KCl + 100% CuSO<sub>4</sub> (reines CuSO<sub>4</sub>)

$\Gamma$	$\sqrt{\Gamma}$	$S$	$\eta/\%$	$\Psi$	$\Gamma$	$\sqrt{\Gamma}$	$S$	$\eta/\%$	$\Psi$
0,00275	0,0524	1,000065	1,000621	0,0119	0,02932	0,1712	1,000626	1,003344	0,0186
0,00543	0,0737	1,000124	1,000956	0,0130	0,03513	0,1874	1,000745	1,003904	0,0208
0,00558	0,0747	1,000126	1,001002	0,0134	0,04077	0,2019	1,000871	1,004414	0,0219
0,00811	0,0901	1,000182	1,001254	0,0139	0,04632	0,2152	1,000989	1,004907	0,0228
0,01140	0,1068	1,000248	1,001643	0,0154	0,05351	0,2313	1,001137	1,005518	0,0242
0,01615	0,1271	1,000348	1,002166	0,0170	0,06390	0,2528	1,001357	1,006332	0,0250
0,02140	0,1463	1,000460	1,002749	0,0188	0,07390	0,2719	1,001560	1,007252	0,0267
0,02540	0,1593	1,000546	1,003081	0,0193					

Mischung 2. 17,7% KCl + 82,3% CuSO<sub>4</sub>

0,00354	0,0595	1,000086	1,000690	0,0116	0,02723	0,1650	1,000594	1,003019	0,0183
0,00748	0,0865	1,000173	1,001168	0,0135	0,03907	0,1977	1,000846	1,004053	0,0205
0,01268	0,1126	1,000293	1,001709	0,0152	0,05406	0,2325	1,001161	1,005300	0,0228
0,01903	0,1380	1,000420	1,002292	0,0166	0,07163	0,2677	1,001523	1,006720	0,0251

Mischung 3. 35,2% KCl + 64,8% CuSO<sub>4</sub>

0,00323	0,0569	1,000069	1,000586	0,0103	0,03056	0,1749	1,000650	1,003006	0,0172
0,00638	0,0799	1,000138	1,000926	0,0116	0,03830	0,1957	1,000816	1,003676	0,0188
0,00964	0,0982	1,000208	1,001267	0,0129	0,04702	0,2168	1,001000	1,004340	0,0200
0,01342	0,1159	1,000290	1,001575	0,0136	0,05722	0,2392	1,001219	1,005065	0,0212
0,01837	0,1355	1,000396	1,002060	0,0152	0,07354	0,2712	1,001550	1,006347	0,0234
0,02386	0,1545	1,000515	1,002473	0,0160					

Mischung 4. 52,1% KCl + 47,9% CuSO<sub>4</sub>

0,00362	0,0602	1,000077	1,000614	0,0102	0,02672	0,1633	1,000570	1,002562	0,0157
0,00722	0,0849	1,000154	1,000976	0,0115	0,03486	0,1866	1,000744	1,003050	0,0165
0,01079	0,1039	1,000222	1,001289	0,0124	0,04479	0,2117	1,000955	1,003768	0,0178
0,01502	0,1225	1,000321	1,001679	0,0137	0,05577	0,2362	1,001190	1,004516	0,0191
0,02056	0,1434	1,000438	1,002096	0,0146	0,07140	0,2672	1,001523	1,005582	0,0209

Mischung 5. 68,1% KCl + 31,9% CuSO<sub>4</sub>

0,00346	0,0588	1,000076	1,000488	0,0083	0,02893	0,1701	1,000634	1,002332	0,0137
0,00688	0,0830	1,000151	1,000788	0,0095	0,03858	0,1964	1,000844	1,002926	0,0149
0,01068	0,1034	1,000234	1,001055	0,0102	0,04967	0,2229	1,001089	1,003500	0,0157
0,01484	0,1217	1,000325	1,001339	0,0110	0,06702	0,2588	1,001466	1,004478	0,0173
0,02099	0,1449	1,000460	1,001797	0,0124					

Mischung 6. 79,0% KCl + 21,0% CuSO<sub>4</sub>

0,00338	0,0582	1,000076	1,000413	0,0071	0,03330	0,1825	1,000743	1,002190	0,0120
0,00709	0,0842	1,000158	1,000707	0,0084	0,04387	0,2095	1,000979	1,002763	0,0132
0,01152	0,1073	1,000257	1,000979	0,0091	0,05963	0,2442	1,001330	1,003492	0,0143
0,01691	0,1300	1,000377	1,001276	0,0098	0,07376	0,2716	1,001644	1,004068	0,0150
0,02388	0,1545	1,000533	1,001623	0,0105					

Mischung 7. 89,7% KCl + 10,3% CuSO<sub>4</sub>

0,00319	0,0565	1,000074	1,000282	0,0050	0,03263	0,1806	1,000751	1,001352	0,0075
0,00634	0,0796	1,000146	1,000430	0,0054	0,04172	0,2042	1,000960	1,001633	0,0089
0,00979	0,0989	1,000228	1,000633	0,0064	0,05323	0,2307	1,001223	1,001936	0,0094
0,01320	0,1149	1,000304	1,000715	0,0062	0,06412	0,2533	1,001474	1,002295	0,0091
0,01823	0,1350	1,000419	1,000931	0,0069	0,07455	0,2730	1,001714	1,002642	0,0097
0,02474	0,1573	1,000569	1,001103	0,0070					

Mischung 8. 95,7% KCl + 4,3% CuSO<sub>4</sub>

$\Gamma$	$\sqrt{\Gamma}$	$S$	$\eta/\eta_0$	$\Psi$	$\Gamma$	$\sqrt{\Gamma}$	$S$	$\eta/\eta_0$	$\Psi$
0,00342	0,0585	1,000080	1,000244	0,0042	0,04361	0,2088	1,001025	1,001247	0,0060
0,00680	0,0825	1,000160	1,000364	0,0044	0,05195	0,2279	1,001221	1,001461	0,0064
0,01179	0,1086	1,000277	1,000524	0,0048	0,06252	0,2500	1,001470	1,001645	0,0066
0,01983	0,1408	1,000466	1,000798	0,0057	0,07491	0,2737	1,001761	1,001831	0,0067
0,03058	0,1749	1,000719	1,001000	0,0057					

Mischung 9. 100% KCl + 0% CuSO<sub>4</sub> (reines KCl)

0,00311	0,0557	1,000074	1,000214	0,0038	0,02990	0,1729	1,000712	1,000671	0,0039
0,00684	0,0827	1,000163	1,000281	0,0034	0,03823	0,1955	1,000911	1,000764	0,0039
0,01053	0,1025	1,000251	1,000391	0,0038	0,04782	0,2187	1,001138	1,000816	0,0037
0,01633	0,1277	1,000393	1,000452	0,0035	0,05996	0,2449	1,001428	1,000941	0,0038
0,02303	0,1516	1,000549	1,000559	0,0037	0,07683	0,2771	1,001830	1,000995	0,0036

II. Mischungen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>

Mischung 1. 15,7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 84,3% CuSO<sub>4</sub>

0,00321	0,0567	1,000089	1,000606	0,0107	0,02887	0,1699	1,000594	1,003076	0,0181
0,00678	0,0823	1,000144	1,001021	0,0124	0,03944	0,1985	1,000800	1,003955	0,0199
0,01222	0,1105	1,000260	1,001594	0,0144	0,05282	0,2298	1,001067	1,005054	0,0220
0,01861	0,1364	1,000392	1,002199	0,0161	0,06841	0,2615	1,001380	1,006273	0,0240

Mischung 2. 27,1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 72,9% CuSO<sub>4</sub>

0,00321	0,0566	1,000069	1,000565	0,0100	0,02880	0,1697	1,000594	1,002798	0,0165
0,00676	0,0822	1,000144	1,000945	0,0115	0,03935	0,1984	1,000798	1,003590	0,0181
0,01222	0,1105	1,000260	1,001414	0,0128	0,05270	0,2295	1,001046	1,004611	0,0201
0,01856	0,1362	1,000392	1,001976	0,0145	0,06828	0,2613	1,001331	1,005746	0,0220

Mischung 3. 43,2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 56,8% CuSO<sub>4</sub>

0,00322	0,0567	1,000064	1,000484	0,0085	0,02870	0,1694	1,000525	1,002578	0,0152
0,00674	0,0821	1,000133	1,000840	0,0102	0,03921	0,1980	1,000707	1,003347	0,0169
0,01218	0,1104	1,000234	1,001322	0,0120	0,05251	0,2291	1,000946	1,004270	0,0187
0,01850	0,1360	1,000350	1,001839	0,0135	0,06808	0,2609	1,001210	1,005318	0,0204

Mischung 4. 56,6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 43,4% CuSO<sub>4</sub>

0,00318	0,0564	1,000056	1,000446	0,0079	0,02862	0,1692	1,000484	1,002408	0,0142
0,00672	0,0820	1,000116	1,000731	0,0089	0,03909	0,1978	1,000655	1,003066	0,0155
0,01214	0,1102	1,000210	1,001173	0,0106	0,05235	0,2288	1,000868	1,003836	0,0168
0,01844	0,1358	1,000317	1,001674	0,0123	0,06791	0,2606	1,001127	1,004842	0,0186

Mischung 5. 84,6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15,4% CuSO<sub>4</sub>

0,00316	0,0562	1,000049	1,000373	0,0066	0,02841	0,1685	1,000423	1,002002	0,0119
0,00667	0,0817	1,000102	1,000630	0,0077	0,03881	0,1970	1,000574	1,002573	0,0131
0,01205	0,1098	1,000182	1,000973	0,0089	0,05197	0,2279	1,000753	1,003273	0,0144
0,01834	0,1354	1,000275	1,001399	0,0103	0,06750	0,2598	1,000965	1,003972	0,0153

Mischung 6. 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0% CuSO<sub>4</sub> (reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

0,00315	0,0561	1,000040	1,000339	0,0060	0,04283	0,2070	1,000549	1,002635	0,0127
0,00664	0,0815	1,000085	1,000581	0,0071	0,05231	0,2287	1,000670	1,003058	0,0134
0,01142	0,1069	1,000146	1,000847	0,0079	0,05577	0,2361	1,000714	1,003124	0,0132
0,01236	0,1111	1,000158	1,000943	0,0085	0,05759	0,2400	1,000738	1,003260	0,0136
0,01976	0,1405	1,000253	1,001367	0,0097	0,06764	0,2601	1,000866	1,003723	0,0143
0,02927	0,1711	1,000375	1,001956	0,0114					

Die Abb. 1 und 2 zeigen graphisch den Verlauf der Funktion  $\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \psi(\sqrt{T})$  für die einzelnen Mischungen der Mischungspaare  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$  und  $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ . Wie man den gezeich-

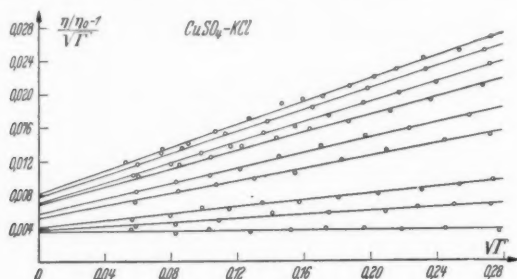


Abb. 1. Verlauf der Funktion  $\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \psi(\sqrt{T})$  für  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$ -Gemische

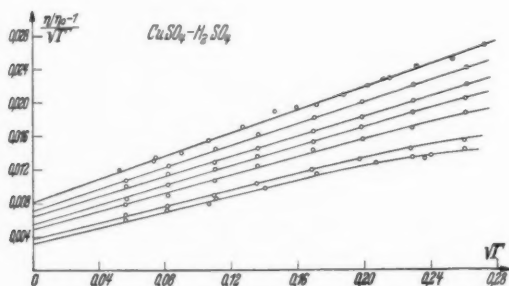


Abb. 2. Verlauf der Funktion  $\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \psi(\sqrt{T})$  für  $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ -Gemische

neten Kurven entnehmen kann, ist der Verlauf von  $\psi$  für eine beliebige Mischung im Gebiete kleiner Konzentrationen geradlinig, läßt sich also analytisch durch die Gleichung

$$(14) \quad \psi(\sqrt{T}) = a + b\sqrt{T}$$

darstellen. Beim ersten Mischungspaar ist diese Beziehung im ganzen gemessenen Bereich streng erfüllt, bei dem zweiten dagegen muß bei höheren Konzentrationen die Gl. (14) durch ein höheres Glied ergänzt werden. Die Abweichung von der einfachen linearen



Beziehung zwischen  $\Psi$  und  $\sqrt{T}$  ist am stärksten bei der reinen Schwefelsäure, mit wachsendem  $\text{CuSO}_4$ -Gehalt in der Mischung wird die Abweichung kleiner und verschwindet bei reinem  $\text{CuSO}_4$  in dem untersuchten Meßbereich vollständig.

Die Schnittpunkte der Kurven  $\Psi$  mit der Ordinatenachse, also

die Werte  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\eta_0 - 1}{\sqrt{T}}$ , sind in den Tabellen 2 und 3 den theoretisch berechneten Werten  $a$  gegenübergestellt. Die Abb. 3 zeigt

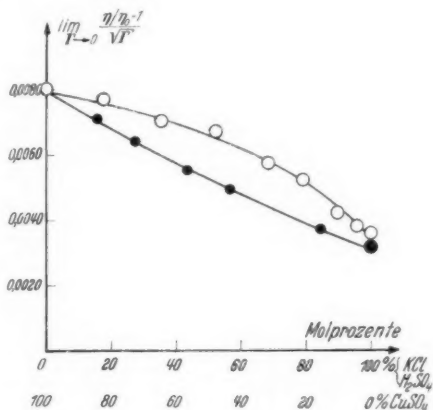


Abb. 3. Vergleich der theoretisch berechneten Werte  $a$  (ausgezogene Kurven)

mit den experimentell bestimmten Werten  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\eta_0 - 1}{\sqrt{T}}$  für die Gemische  $\text{CuSO}_4$ -KCl  $\circ$  und  $\text{CuSO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\bullet$  als Funktion der molaren Zusammensetzung der Gemische. Die Größe der Kreise gibt die Fehlergrenze an

den theoretisch geforderten Verlauf der Koeffizienten  $a$  als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses der beiden jeweiligen Mischungskomponenten (ausgezogene Kurven), sowie die experimentell ermittelten Werte  $a$ . Innerhalb der Fehlergrenze besteht beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die höhere Genauigkeit der experimentellen Koeffizienten  $a$  bei den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{CuSO}_4$ -Gemischen gegenüber dem Mischungspaar KCl- $\text{CuSO}_4$  ist durch eine erschütterungsfreiere Aufstellung der Apparatur bedingt.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten außer den Koeffizienten  $a$  auch noch die gemessenen Werte  $b$  für die einzelnen Mischungen.

Tabelle 2  
Mischungen  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$

Molarer Anteil von $\text{CuSO}_4$ in der Mischung	$a_{\text{theor.}}$	$a_{\text{exp.}}$	$b_{\text{exp.}}$
100 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$	0,00794	0,0080	0,068
82,3	0,00753	0,0077	0,064
64,8	0,00709	0,0070	0,060
47,9	0,00650	0,0067	0,054
31,9	0,00579	0,0057	0,045
21,0	0,00521	0,0052	0,036
10,3	0,00440	0,0042	0,019
4,3	0,00385	0,0038	0,010
0	0,00349	0,0036	0,000

Tabelle 3  
Mischungen  $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$

Molarer Anteil von $\text{CuSO}_4$ in der Mischung	$a_{\text{theor.}}$	$a_{\text{exp.}}$	$b_{\text{exp.}}$
100 $\frac{\text{g}}{\text{g}}$	0,00794	0,0080	0,068
84,3	0,00702	0,0071	0,064
72,9	0,00639	0,0064	0,059
56,8	0,00557	0,0055	0,057
43,4	0,00492	0,0049	0,053
15,4	0,00366	0,0037	0,049
0	0,00305	0,0032	0,037

Wie bereits früher erwähnt, gibt es heute noch keine Möglichkeit, den Wert des Koeffizienten  $b$  zu berechnen. Auf Grund experimenteller Untersuchungen an wäßrigen Lösungen reiner Elektrolyte läßt sich vorläufig nur sagen, daß der Koeffizient  $B$  sich in guter Näherung additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, die den beiden Ionensorten zugeordnet sind, in die der Elektrolyt in der Lösung dissoziiert<sup>5)</sup>.

Trägt man den Koeffizienten  $b$  für die in vorliegender Arbeit durchgemessenen Mischungen als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses der Mischungskomponenten auf, so erhält man für den Koeffizienten  $b$ , wie Abb. 4 zeigt, weder bei dem einen noch bei dem anderen Mischungspaar eine gerade Linie. Es gilt also hier keine einfache Mischungsregel. Trägt man hingegen in Abb. 5 die Koeffizienten  $b$  nicht als Funktion des molaren Anteils einer Mischungskomponente, sondern in Abhängigkeit von dem prozentischen Anteil einer Mischungskomponente an der gesamten ionalen Konzentration auf, gibt also z. B. in der Mischung  $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$  dem Kupfersulfat das vierfache Gewicht, dann erhält man in einem Falle ( $\text{CuSO}_4\text{--KCl}$ )

E. A.

eine  
 $\text{CuSO}_4$   
radenAbb. 4  
 $\text{CuSO}_4$ Ab  
unein Zu  
suchsm  
blick  
StelleD  
wäßrig  
als Fu

eine Mischungsgerade, während es in dem anderen Falle ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ – $\text{CuSO}_4$ ) eine gebogene Kurve bleibt. Ob der eben erwähnten Geraden eine besondere Bedeutung zukommt, oder ob es sich hier um

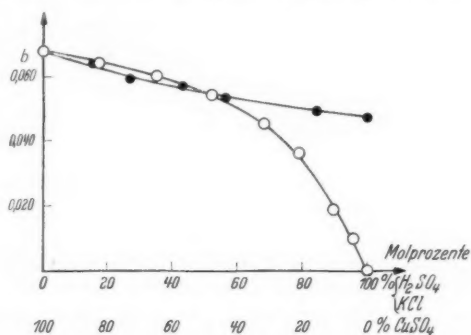


Abb. 4. Experimentell ermittelte Werte  $b$  für die Gemische  $\text{CuSO}_4$ – $\text{KCl}$   $\circ$  und  $\text{CuSO}_4$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\bullet$  als Funktion der molaren Zusammensetzung der Gemische

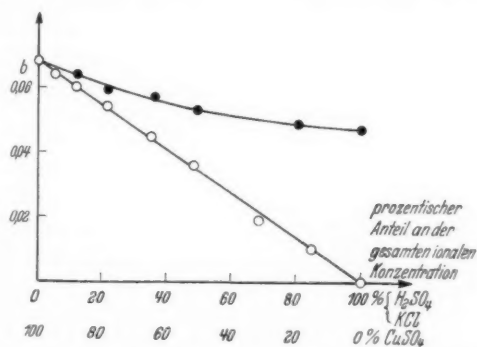


Abb. 5. Verlauf der Koeffizienten  $b$  für die Gemische  $\text{CuSO}_4$ – $\text{KCl}$   $\circ$  und  $\text{CuSO}_4$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\bullet$  als Funktion des Anteiles einer Mischungskomponente an der gesamten ionalen Konzentration

ein Zufallsergebnis handelt, kann nur durch umfangreicheres Versuchsmaterial geprüft werden. Versuche hierzu, in besonderem Hinblick auf chemische Probleme, sind im Gange und sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

#### 4. Zusammenfassung

Durch Untersuchung der relativen Zähigkeit von Gemischen wäßriger Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{KCl}$ , sowie  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses und der gesamten

ionalen Konzentration, bei der konstanten Temperatur von 25°C wird festgestellt, daß im Gebiete hoher Verdünnungen die relative Zähigkeit einer Mischung zweier starker Elektrolyte der Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a\sqrt{T} + b \cdot T \text{ gehorcht. Die Koeffizienten } a \text{ dieser Gleichung werden einerseits als } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{\sqrt{T}} \text{ experimentell bestimmt, andererseits nach der Theorie von Onsager und Fuoss als}$$

$$a = \frac{0,362}{\eta_0 \epsilon_0 T} \left[ \sum_i \frac{q_i z_i}{A_i} - 4 \tau \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \bar{s}^{(n)} \right]$$

berechnet. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die experimentell ermittelten Werte  $b$  werden diskutiert und es wird festgestellt, daß bei den untersuchten Mischungspaairen eine einfache Mischungsregel für die Koeffizienten  $b$  anscheinend nicht gilt.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. A. Thiel meinen Dank auszusprechen für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, sowie für die Bereitstellung der Institutionsmittel.

Zu danken habe ich auch Herrn Prof. C. Schaefer, Breslau, für leihweise Überlassung von Mitteln seines Instituts.

##### 5. Literaturverzeichnis

- 1) H. Falkenhagen u. M. Dole, Phys. Ztschr. **30**. S. 611. 1929.
- 2) H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, Phys. Ztschr. **33**. S. 140. 1932; Phil. Mag. [7] **14**. S. 537. 1932.
- 3) L. Onsager u. R. M. Fuoss, Journ. phys. chem. **36**. S. 2689. 1932.
- 4) G. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**. S. 2950. 1929.
- 5) W. M. Cox u. J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London A. **145**. S. 475. 1934.
- 6) E. Asmus, Naturwiss. **26**. S. 200. 1938; Ann. d. Phys. [5] **35**. S. 1. 1939.

Marburg a. d. Lahn, Phys.-chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 8. August 1939)

## **Experimentelle Untersuchungen über die Vorgänge bei der Lichtemission**

**Von O. Deutschbein**

(Mit 2 Abbildungen)

Über die Vorgänge bei der Lichtemission liegen bisher fast keine experimentellen Ergebnisse vor. Dies hat seinen Grund vor allem darin, daß die zur Verfügung stehenden Sonden (Elektronen, Lichtquanten usw.) zu grob sind und den Vorgang der Lichtemission selbst zu stark stören. Andererseits lassen sich aus der Kenntnis des Strahlungsfeldes, d. h. der Richtungsabhängigkeit der Intensität und des Polarisationszustandes, wichtige Schlüsse auf die Struktur des elektromagnetischen Oszillators ziehen. Allerdings ist die Strahlungsenergie eines einzelnen Atoms zu gering; man muß daher das Strahlungsfeld einer großen Zahl untereinander ausgerichteter Atome messen. So hat z. B. J. Stark<sup>1)</sup> mit seinen Mitarbeitern die Richtungsabhängigkeit der Lichtemission an Kanalstrahlen gemessen und daraus ein neues Atommodell abgeleitet. Stark verwendete zur Ausrichtung der Atome die Tatsache, daß die Kanalstrahlen bei ihrer Bewegung durch ein Gas ausgerichtet werden. Da diese Ausrichtung jedoch nicht vollständig ist, erhielt Stark bei seinen Messungen nur geringe Intensitätsunterschiede. Wesentlich definierter ist dagegen die Ausrichtung, die die Atome durch die Ionenfelder eines Einkristalls im festen Körper erfahren. Da andererseits die Seltenen Erden zum Teil auch in ihren reinen Verbindungen fluoreszieren<sup>2)</sup>, hat man hier die Möglichkeit, die Strahlungsfelder von scharf ausgerichteten Atomen zu untersuchen.

Am geeignetsten für diese Untersuchungen sind die Salze des dreiwertigen Europiums, da Europium erstens sehr hell fluoresziert, zweitens sind seine Terme zum großen Teil bekannt<sup>3)</sup> und drittens besitzen seine Terme sehr niedrige  $J$ -Werte, weshalb seine Spektren relativ einfach und leicht zuzuordnen sind.

Es wurden Salze verschiedener Symmetrieklassen untersucht, und zwar vor allem die hexagonalen Kristalle von Europium-Bromat +  $9\text{H}_2\text{O}$

1) Einen zusammenfassenden Bericht vgl. bei J. Stark, Ztschr. f. d. ges. Naturwissensch. 4. S. 289. 1938.

2) R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. Ztschr. 34. S. 374. 1933.

3) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 673. 1937.

und Europium-Äthylsulfat +  $9\text{H}_2\text{O}$ , sowie Europium-Sulfat +  $8\text{H}_2\text{O}$  (monoklin) und Europium-Azetat +  $4\text{H}_2\text{O}$  (triklin).

Die Salze wurden nach den üblichen Verfahren<sup>1)</sup> hergestellt und ihre wäßrigen Lösungen in einem staubfreien Raum von konstanter Temperatur zur Kristallisation gebracht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wurde dabei durch die Dimensionen der Kristallisiergefäße (Verhältnis von Höhe : Durchmesser) geregelt. Es konnten so auch mit sehr wenig Substanz ziemlich große und klare Kristalle erhalten werden.

Von diesen Kristallen wurden dann die Emissions- und Absorptionsspektren in verschiedenen Beobachtungs- und Polarisationsrichtungen aufgenommen. Damit man aber bei der Beobachtung nur das in einer bestimmten Richtung emittierte Licht erhält, müssen die Kristalle optisch vollkommen klar, also frei von Bläschen und Sprüngen sein. Außerdem müssen die Kristalle zur Vermeidung störender Reflexionen an den Endflächen in eine Flüssigkeit von annähernd gleichem Brechungsindex gebracht werden. Eine dritte Fehlerquelle ist der benutzte endliche Beobachtungswinkel, doch zeigen die erhaltenen Aufnahmen, daß die Spektren in den meisten Fällen sehr gut getrennt erhalten wurden.

Zur genauen Bestimmung der Beobachtungsrichtung wurden die Kristalle auf dem drehbaren Objektisch eines Mikroskopes befestigt, durch welches die genaue Lage des Kristalles zur Beobachtungsrichtung bequem beobachtet werden konnte<sup>2)</sup>. Die Kristalle wurden in der üblichen Weise mit UV-Licht erregt<sup>3)</sup> und ihre Spektren mit einem Drei-Prismenspektrograph von Steinheil (GH) aufgenommen. Durch einen zwischen Kondensor und Spalt angebrachten Kalkspat wurden zwei zueinander senkrecht polarisierte Bilder auf den Spalt abgebildet. Die Absorptionsspektren wurden in entsprechender Weise aufgenommen, wobei als Lichtquelle eine Autoglühlampe von 30 Watt verwendet wurde.

### Ergebnisse

Am einfachsten sind die Ergebnisse bei den hexagonalen Kristallen<sup>1)</sup>. Beobachtet man diese etwa bei vertikal gestellter Kristall-

1) Vgl. z. B. Gmelin-Kraut, Handb. d. Anorg. Chem. Bd. VI, 2 Heidelberg 1932.

2) Die Lage der kristallographischen Achsen wurde der Chemischen Kristallographie von P. Groth entnommen.

3) Vgl. O. Deutschbein u. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. [5] **29**, S. 311. 1937.

4) Im Gegensatz zu dem Befund von A. Merz (Ann. d. Phys. [5] **28**, S. 569. 1937) an Praseodymsalzen zeigten hier die beiden hexagonalen Salze des Bromates und des Äthylsulfates vollkommen entsprechende Spektren. Auch die Absorptionen im ultravioletten Gebiet zeigen vollkommen die gleiche Struktur.

achse  $c$  (die zugleich die optische Achse ist), so erhält man bei horizontaler Beobachtungsrichtung zwei Spektren, von denen das eine senkrecht zur Achse  $c$  polarisiert<sup>1)</sup> ist (ordentliches Spektrum), während das andere parallel zur optischen Achse polarisiert ist (außerordentliches Spektrum).

Wie man aus den Abb. 1a und 1b (Emission) sowie 2a und 2b (Absorption) erkennt, sind die beiden Spektren sehr gut voneinander getrennt. Dreht man den Kristall um die Achse  $c$ , so bleiben die Spektren, entsprechend der Symmetrie des Kristalls, die gleichen.

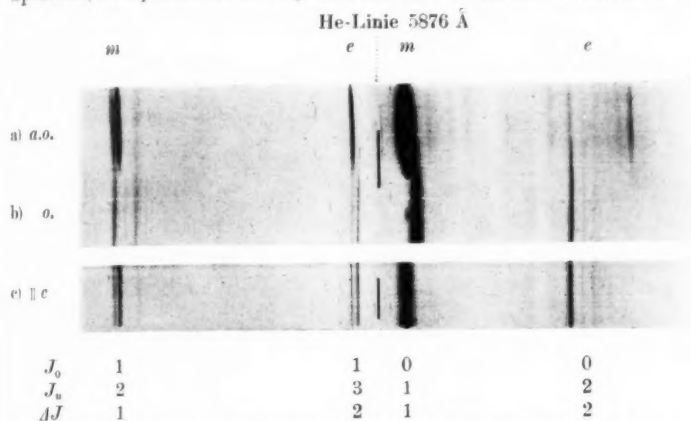


Abb. 1. Fluoreszenz von Eu-äthylsulfat + 9 H<sub>2</sub>O (Zimmertemperatur)

a) Beobachtungsrichtung  $\perp c$  el. Vektor  $\perp c$

b) „ „ „ „  $\parallel c$

c) „ „ „ „  $\perp c$

Beobachtet man nun den Kristall in Richtung der Achse  $c$ , so erhält man ein Spektrum, das zum Teil aus Linien des ordentlichen, zum Teil aus Linien des außerordentlichen Spektrums besteht (vgl. Abb. 1c und 2c).

Würde die Strahlung von einem schwingenden elektrischen Dipol emittiert (bzw. absorbiert), so müßte bei Beobachtung in Richtung der Achse  $c$  nur das ordentliche Spektrum (bei dem der elektrische Vektor senkrecht zu  $c$  schwingt) beobachtbar sein, wie das für die in Abb. 1 u. 2 mit  $c$  bezeichneten Gruppen der Fall ist. Umgekehrt verhalten sich dagegen die mit  $m$  bezeichneten Gruppen, von denen die Linien des ordentlichen Spektrums im Spektrum 1c bzw. 2c fehlen, während statt dessen dort die Linien des außerordentlichen Spektrums

1) Als Polarisationsrichtung wird immer die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors angegeben.

auftreten. Dieses Verhalten läßt sich nur so erklären, daß diese mit  $m$  bezeichneten Gruppen einem schwingenden magnetischen Dipol zugeschrieben werden müssen.

Danach entsteht das ordentliche Spektrum der mit  $m$  bezeichneten Gruppen durch einen parallel der Achse  $c$  schwingenden magnetischen Dipol, während das außerordentliche Spektrum dieser Gruppen durch einen senkrecht zur Achse  $c$  schwingenden magnetischen Dipol erzeugt

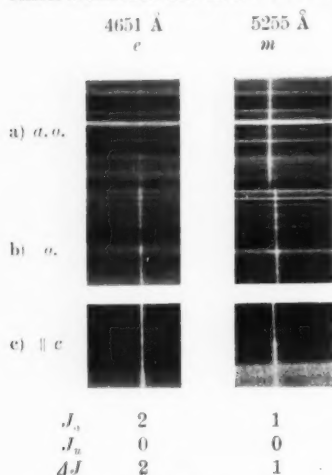


Abb. 2.

Absorption von Eu-Bromat + 9 H<sub>2</sub>O

- a) Beobachtungsricht.  $\perp c$  el. Vekt.  $\perp c$   
 b) "  $\perp c$  " "  $|| c$   
 c) "  $|| c$  " "  $\perp c$

$J = 1$  haben. In analoger Weise ergibt sich für den nächsthöheren Term bei 4650 Å der Wert  $J = 2$ . Dieser Term ist bei allen niedrigen symmetrischen Salzen fünffach.

Die hexagonalen Salze zeigen an dieser Stelle allerdings nur eine Linie, obwohl nach Bethe drei auftreten sollten. Es scheinen sich hier also Auswahlregeln bemerkbar zu machen, wie z. B. auch aus dem vollständigen Fehlen der Linie  $0 \rightarrow 0$  bei diesen Kristallen hervorgeht. Das überraschende Ergebnis ist nun, daß diejenigen Gruppen, für die die Änderung von  $J = \pm 1$  ist, einer magnetischen Dipolschwingung, dagegen die Gruppen mit  $AJ = \pm 2$  einer elektrischen Dipolschwingung

wird. Dementsprechend sind dann in Richtung der Achse  $c$  nur die Linien des außerordentlichen Spektrums beobachtbar.

Unter den einzelnen Liniengruppen sind in den Abb. 1 und 2 auch die Werte  $J$  des Gesamtimpulses  $J_o$  des oberen und  $J_u$  des unteren Terms angegeben, wie sie schon früher auf Grund der Aufspaltungsbilder angenommen wurden. Die  $J$ -Werte der unteren Terme hat bereits H. Gobrecht (a. a. O.) angegeben, ebenso den Wert 0 des tiefsten oberen Terms. Der nächsthöhere Term, der bei etwa 5250 Å liegt, ist bei den hexagonalen Kristallen stets doppelt, dagegen bei den niedriger symmetrischen Kristallen<sup>1)</sup> stets dreifach. Nach Bethe<sup>2)</sup> muß demnach dieser Term den Wert

1) Vgl. z. B. H. Lange, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 361. 1938.

2) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 133. 1929.



entsprechen. Dabei ergeben sich für die Emission und Absorption vollkommen übereinstimmende Resultate<sup>1)</sup>.

Komplizierter sind die Erscheinungen bei den niedriger symmetrischen Salzen (Europium-Sulfat + 8H<sub>2</sub>O, monoklin und Europium-Azetat + 4H<sub>2</sub>O, triklin). Die Spektren sind linienreicher und außerdem stehen die Kristallachsen nicht alle senkrecht aufeinander. Im Prinzip ergeben sich jedoch auch hier die gleichen Resultate, daß die Übergänge für  $\Delta J = \pm 1$  einer magnetischen, die Übergänge  $\Delta J = \pm 2$  einer elektrischen Dipolstrahlung entsprechen. Die Linie, die dem Übergang zwischen den zwei nicht aufspaltbaren Termen  $J_0 = 0$  und  $J_u = 0$  entspricht, erscheint in allen Beobachtungs- und Polarisationsrichtungen in gleicher Intensität; ihr Strahlungsfeld besitzt also Kugelsymmetrie.

Eine theoretische Deutung des verschiedenartigen Verhaltens der einzelnen Liniengruppen liegt noch nicht vor. Die Atome besitzen wahrscheinlich im allgemeinen sowohl ein elektrisches als auch ein magnetisches Moment, von denen im einen Falle nur das elektrische, im anderen Falle nur das magnetische Moment während der Strahlung variabel ist. Wahrscheinlich spielen die starken elektrischen Felder der umgebenden Ionen sowie die starken magnetischen Felder, die durch die hohen Spinquantenzahlen bedingt sind, eine wesentliche Rolle. Auffallend ist dabei, daß nur diejenigen Seltenen Erden in ihren reinen Verbindungen fluoreszieren, die sich durch sehr hohe Spinquantenzahlen auszeichnen. So leuchtet Gd<sup>+++</sup> ( $S = 7/2$ ) sehr hell, ebenso Eu<sup>+++</sup> und Tb<sup>+++</sup> (beide  $S = 3$ ), während Sm<sup>+++</sup> und Dy<sup>+++</sup> (beide  $S = 5/2$ ) weniger hell leuchten. Die übrigen Seltenen Erden, die durchweg kleinere Spinquantenzahlen besitzen, leuchten in reinen Verbindungen gar nicht, sondern nur als Leuchtstoffe in Fremddphosphoren.

1) Die Übergänge von  $J_0 = 1$  nach  $J_u = 0$  und von  $J_0 = 1$  nach  $J_u = 1$  sind wegen ihrer geringen Intensität im Emissionsspektrum zur Reproduktion nicht geeignet, doch zeigen sie auf den Originalaufnahmen die gleichen Gesetzmäßigkeiten. Dagegen ist der Übergang von  $J_0 = 0$  nach  $J_u = 0$  weder in Emission noch in Absorption bei hexagonalen Kristallen beobachtbar. (Vgl. H. Lange, a. a. O.)

Die Abhängigkeit der Absorption von der Polarisationsrichtung ist auch (neben der mehrfachen Reflexion in den Kristallen) der Grund für die in der Literatur öfters (z. B. F. H. Spedding u. R. S. Bear, Phys. Rev. 42. S. 76. 1932) angegebene Tatsache, daß ein Einkristall schwächere Absorptionsspektren liefert als ein Gemisch kleiner Kristalle bei gleicher Schichtdicke. Verwendet man zur Untersuchung natürliches Licht, so wird im Einkristall nur Licht einer bestimmten Schwingungsrichtung absorbiert, während der übrige Teil den Kristall fast ungeschwächt durchstrahlt und so die Absorptionslinien schwächt. Bei einem Gemisch kleiner Kristalle durchstrahlt dagegen das Licht die Kristalle statistisch unter fast allen Achsenrichtungen und wird daher auch in fast allen Schwingungsrichtungen absorbiert.

Eine Dissymmetrie der Intensität bei Änderung der Beobachtungsrichtung um  $180^\circ$ , wie sie J. Stark bei Kanalstrahlen festgestellt hat, konnte hier nicht beobachtet werden. Sie ist auch hier kaum zu erwarten, da die Ionenfelder wahrscheinlich als punktsymmetrisch mit dem Eu-Ion als Symmetriezentrum anzunehmen sind.

Die Untersuchungen werden mit weiteren Kristallen, auch anderer Symmetriesysteme, sowie mit anderen Seltenen Erden, fortgesetzt. Außerdem sollen quantitative Messungen der Richtungsabhängigkeit für die verschiedenen Termübergänge vorgenommen werden, um hierdurch zu genaueren Vorstellungen über die Vorgänge bei der Lichtemission in diesen Stoffen zu gelangen.

#### Zusammenfassung

Es werden die Strahlungsfelder, d. h. die Richtungsabhängigkeiten der Intensität und des Polarisationszustandes von Europiumionen untersucht, die sich in Einkristallen verschiedener Symmetrieklassen befinden. Aus der Art der Strahlungsfelder ergibt sich, daß einige Liniengruppen der Emissions- und Absorptionsspektren der Strahlung eines elektrischen Dipols, andere Liniengruppen dagegen der Strahlung eines magnetischen Dipols zuzuschreiben sind. Die auf Grund der Aufspaltungsbilder bereits früher angegebenen Werte des Gesamtimpulses  $J$  für die einzelnen Liniengruppen führen zu dem Ergebnis, daß bei Änderung von  $J$  um  $\pm 1$  die Strahlung eines magnetischen Dipols, bei Änderung von  $J$  um  $\pm 2$  die Strahlung eines elektrischen Dipols auftritt.

Herrn Prof. R. Tomaschek danke ich für die Überlassung des reinen Europiums und des Spektrographen, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,  
22. Juli 1939.

(Eingegangen 3. August 1939)

gs-  
ellt  
zu  
mit

erer  
tzt.  
zeit  
ier-  
cht-

ten  
nen  
sen  
nige  
ung  
ung  
der  
mt-  
nis,  
hen  
hen

des  
ehen

nule,

zeigen  
861.  
ste 4.